

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНИТАМИ ИЗ КАРЬЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Показана принципиальная возможность сорбционной очистки карьерных растворов месторождения медно-цинковых руд от меди, цинка, железа, кальция и магния с использованием органических ионообменников КУ-2х8, Lewatite и КБ-4. Установлено, что применение сильнокислотных ионитов (КУ-2х8, Lewatite) позволяет достигать высокой степени извлечения всех металлов без предварительной подготовки карьерных вод.

На металлургических предприятиях Уральского региона, перерабатывающих полиметаллические руды, проблема очистки сточных вод связана с присутствием в них высокотоксичных элементов – меди, цинка, свинца, железа, мышьяка и т. д. В современной литературе имеется большое количество сведений об использовании для решения этой проблемы ионообменной сорбции, которая позволяет достигать требуемых предельных норм по содержанию токсичных примесей в сбросных водах и возвращать в производство ценные компоненты (1-4). Целесообразность применения ионного обмена определяется составом сточных вод и оптимальными условиями проведения процессов сорбции металлов, десорбции и переработки десорбатов. В связи с этим нами изучены процессы сорбционного извлечения металлов на органических ионообменниках из карьерных растворов месторождения сульфидных медно-цинковых руд Яман-Касы (г. Медногорск). Средний состав исследованных растворов был следующий, мг/л: Cu – 24; Zn – 290; Fe общ – 22; SiO₂ – 87; Al – 28; S_{общ} – 960; As – 1,7; Pb – 12; Al – 28; Ca – 480; Mg – 290; pH = 3,1; минерализация – 4900.

С целью выбора ионита проведены исследования по сорбционному извлечению меди, цинка и сопутствующих им в значительных количествах железа, кальция и магния ионитами марок КУ-2х8, КБ-4 и Lewatite в Na⁺- и H⁺-формах при различной кислотности исходного раствора. Эксперименты проводились в статическом режиме на нерассеянных смолах по стандартной методике (5). Результаты, представленные в таблице 1, показывают, что извлечение цинка и меди возрастает с ростом pH раствора. В сильнокислой среде (1 моль/л H₂SO₄) сорбции металлов не происходит, что свидетельствует о возможности десорбции ионов металлов с ионитов кислыми растворами.

При использовании слабокислотного катионита КБ-4 степень сорбции меди, цинка и железа резко возрастает в интервале pH 3,10-4,43 от 0 до 93-99%. Дальнейшее увеличение pH существенно не влияет на извлечение этих металлов, но приводит к

возрастанию степени сорбции кальция и магния (от 65-66% при pH 4,43 до 84-89% при pH 5,35). Полученные данные свидетельствуют о большей селективности сорбента КБ-4 по отношению к меди, цинку и железу по сравнению с кальцием и магнием.

Сорбция всех исследуемых металлов сильнокислотными катионитами КУ-2х8 и Lewatite осуществляется с высокой степенью извлечения (97-100%) из растворов с pH_{равн} более 3,4. При этом селективности извлечения не наблюдается.

Возможность достижения высокой степени извлечения металлов катионитом КУ-2х8 из карьерных растворов без предварительной подготовки последних, позволяющая извлекать ценные металлы (цинк, медь) и одновременно снижать жесткость образующихся фильтратов, а также доступность этого катионита, производимого отечественной промышленностью, дали основание выбору катионита КУ-2х8 для проведения дальнейших исследований по оптимизации процессов очистки карьерных растворов.

С целью определения обменной емкости сорбента при различных концентрациях элементов в растворах построены изотермы сорбции по методу переменных объемов (5). Полученные изотер-

Таблица 1. Влияние природы ионита и pH растворов на сорбционное извлечение металлов из карьерных растворов

V р-р, мл	Масса сор- бента, г	pH равн	Содержание в растворе до сорбции, мг/л					Степень сорбции, %				
			Cu	Zn	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Ca	Mg
Катионит КБ-4												
281	5,2	1 M H ₂ SO ₄	30	300	26	461	313	0	0	0	0	0
400	5,1	3,10	30	300	26	461	313	0	3,4	1,8	0	1,8
250	6,3	4,43	30	300	26	461	313	99	93	98	65	66
250	6,3	5,35	2,0	235	1,0	421	280	98	99	98	89	84
Катионит КУ-2х8												
281	5,2	1 M H ₂ SO ₄	21	258	19	428	259	4,6	1,2	15	0	0
250	5,2	3,38	24	290	22	480	292	94	94	91	96	93
250	5,2	4,30	21	235	3,2	481	300	97	97	89	98	97
250	5,2	4,56	3,9	221	1,0	421	280	96	97	72	96	91
Lewatite												
281	5,2	1 M H ₂ SO ₄	24	290	22	481	300	4,0	0,9	6,0	0	0
200	8,0	2,10	24	290	22	481	300	99	48	95	17	8,3
200	8,0	3,39	24	290	22	480	292	100	100	100	98	97
200	8,0	4,45	21	234	3,2	481	300	100	100	94	98	98
200	8,0	4,65	3,9	220	1,0	420	280	98	100	95	100	99

мы представлены на рис. 1. Низкая статическая обменная емкость (СОЕ) по меди и цинку (соответственно 0,063 и 0,490 ммоль-экв/г) обусловлена высоким содержанием щелочноземельных металлов в исходных растворах и большей селективностью катионита КУ-2х8 по отношению к кальцию. СОЕ по кальцию и магнию составляет 2,05 и 1,45 ммоль-экв/г соответственно. По изотермам графическим методом определили, что для полного извлечения меди, цинка, кальция и магния в статическом режиме необходимо три ступени сорбции при степени насыщения ионита 90% от максимальной его емкости.

Кинетические свойства сорбента КУ-2х8 в Na⁺-форме изучали статическим методом (5). Полученные данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о высоких кинетических свойствах сорбента. Для достижения равновесия в процессе ионообменного извлечения меди и цинка достаточно 1 часа.

Высокая скорость установления равновесия наряду с отсутствием взвесей в растворах расширяет выбор аппаратного оформления сорбционного процесса для экономичной и эффективной очистки карьерных вод. В этом случае могут быть использованы аппараты периодического (различные ионообменные фильтры) и непрерывного (колонны с движущимся слоем, пульсационные сорбционные колонны, пачуки) действия со сплошным и взвешенным слоем сорбента (6).

При изучении сорбции металлов катионитом КУ-2х8 в динамических условиях карьерный раствор пропускали сверху вниз через 16,4 г (40 мл) катионита в Na⁺-форме, помещенного в колонку диаметром 10 мм, с удельной нагрузкой 5-20 об/час. Элюаты собирали и анализировали на содержание меди, цинка, железа, кальция и магния. За начало проскока условно принимали момент возрастания концентрации сорбируемого иона в фильтрате, т. е. точку отклонения от параллельности выходной кривой сорбции с осью абсцисс.

По полученным данным, представленным на рис. 3, видно, что проскок металлов наблюдается практически одновременно. Объем пропущенного карьерного раствора до проскока при удельной нагрузке (УН) 10 об/ч составляет 31,5 объема на объем ионита. Содержание меди, цинка, железа, кальция и магния в фильтратах до проскока, составляющее 0,013, 0,02, 0,025, 0,28 и 1,22 мг/л соответственно, обеспечивает практически количественное извлечение этих металлов. Динамическая обменная емкость ионита (ДОЕ) равна (мг/г): 1,8 по меди, 22,3 по цинку, 1,6 по железу, 36,9 по кальцию и 22,4 по магнию. Характер выходных кри-

вых с превышением концентрации меди, цинка и магния в элюатах по сравнению с их содержанием в исходных карьерных растворах (рис. 3) обусловлен частичным вытеснением ионов этих металлов сорбента ионами кальция. Наблюдается снижение кислотности в первых объемах фильтратов (рН 5,22) по сравнению с исходным раствором (рис. 3), что связано с участием протона в ионообменном процессе. По мере насыщения ионита рН фильтратов снижается, достигая значения рН=3,1 исходного карьерного раствора в момент проскока ионов металлов. Это свидетельствует о возможности контроля за процессом насыщения смолы в динамических условиях по рН элюата: сорбционное извлечение металлов катионитом можно проводить до выравнивания значений рН элюата и исходного карьерного раствора.

На рис. 4 представлены данные изучения влияния скорости пропускания раствора (удельной нагрузки) через ионит КУ-2х8 в натриевой форме на

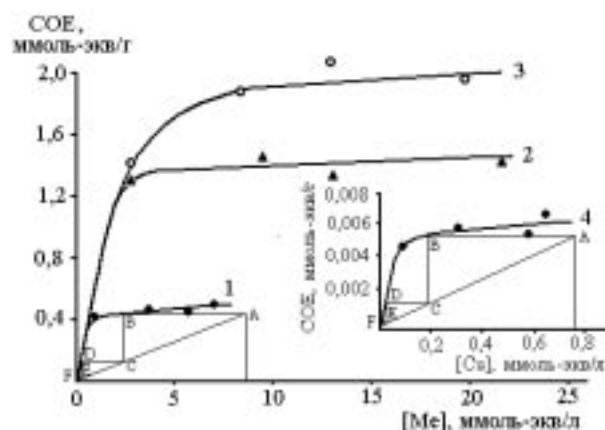


Рисунок 1. Изотермы сорбции цинка (1), магния (2), кальция (3) и меди (4) катионитом КУ-2х8 в натриевой форме из карьерных растворов при рН_{равн} = 3,1-3,4

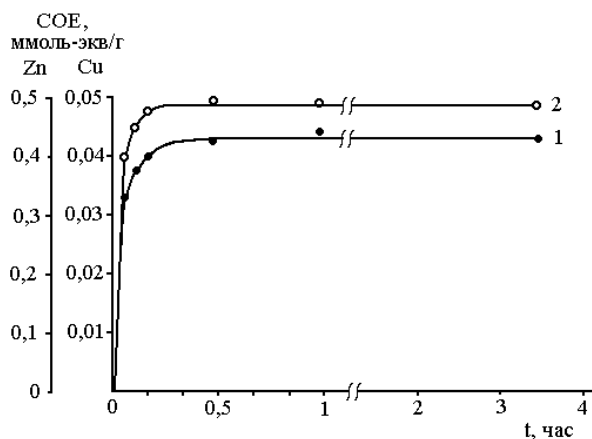


Рисунок 2. Кинетические кривые сорбции меди (1) и цинка (2) катионитом КУ-2х8 из карьерных растворов

сорбционное извлечение металлов из карьерных растворов. Видно, что изменение удельной нагрузки на ионит от 5 до 20 уд. об/ч практически не влияет на сорбцию металлов. Так, с увеличением скорости пропускания карьерного раствора через колонку удельный объем пропущенного раствора до проскока ионов меди несколько увеличивается, однако существенно на динамической емкости сорбента это не сказывается (ДОЕ=1,77 мг/г при УН=20 об/ч, ДОЕ=1,84 мг/г при УН=5 об/ч). Полученные данные подтверждают высокую скорость обмена ионов и свидетельствуют о возможности дальнейшего увеличения удельной нагрузки на ионит в процессе сорбции.

При сорбции металлов катионитом в водородной форме в динамическом режиме удельный объем пропущенного раствора значительно меньше – 15 объемов на объем ионита (табл. 2). Кроме того, содержание металлов в фильтратах в этом случае выше, что снижает степень извлечения металлов ионитом (Cu – 99,00, Zn – 98,79, Fe – 83,80, Ca – 91,68, Mg – 94,59%), необходимую для обеспечения санитарных норм. Очевидно, это связано с уменьшением pH фильтратов (табл. 2). ДОЕ по меди, цинку, железу, кальцию и магнию в этом случае также меньше по сравнению с катионитом в натриевой форме и равна соответственно 0,88, 9,13, 0,97, 17,80 и 9,73 мг/г.

Таким образом, показана принципиальная возможность сорбционной очистки карьерных растворов месторождения медно-цинковых руд от меди, цинка, железа, кальция и магния с использованием органических ионообменников КУ-2х8, Lewatite и КБ-4. Установлено, что применение сильноокислотных ионитов (КУ-2х8, Lewatite) позволяет достигать высокой степени извлечения всех металлов без предварительной подготовки карьерных вод. Изучены закономерности сорбции меди, цинка, железа, кальция и магния из карьерных растворов катионитом КУ-2х8 в статических и динамических условиях. Показана возможность контроля за процессом сорбции по pH фильтратов в динамическом режиме.

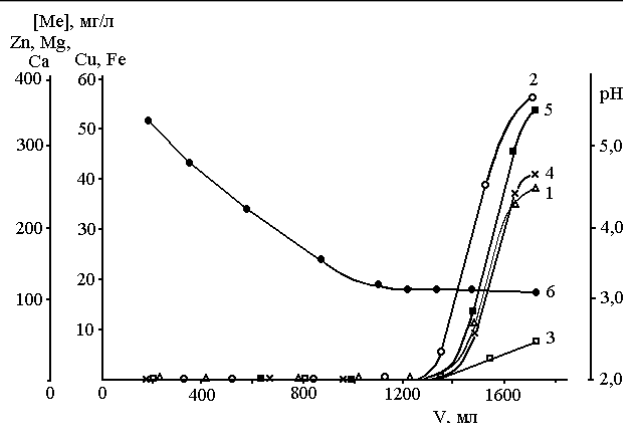


Рисунок 3. Выходные кривые сорбции меди (1), цинка (2), железа (3), кальция (4) и магния (5) катионитом КУ-2х8 из карьерных растворов и зависимость pH фильтратов (6) от объема пропущенного через сорбционную колонку раствора.

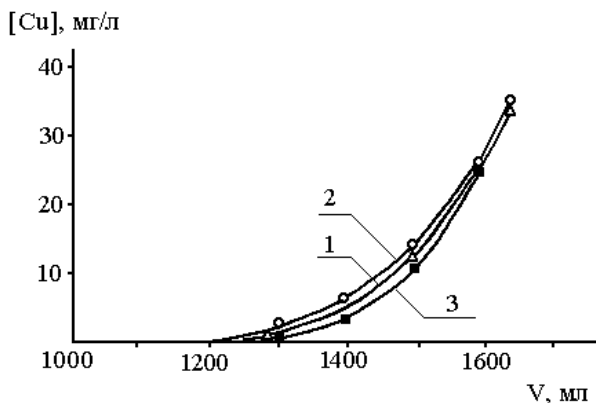


Рисунок 4. Выходные кривые сорбции меди катионитом КУ-2х8, полученные при различной удельной нагрузке на колонку: 1 – УН=10 об/ч, 2 – УН=20 об/ч, 3 – УН=5 об/ч.

Таблица 2. Состав элюатов при сорбции металлов из карьерных растворов катионитом КУ-2х8 в водородной форме в динамическом режиме (масса сорбента на сухой вес 16,4 г, объем сорбента – 40 мл, диаметр колонки – 10 мм, УН=10 об/час, pH исходного карьерного раствора – 3,1)

№ элюата	V элюата, мл	pH	Содержание металлов в элюате, мг/л					№ элюата	V элюата, мл	pH	Содержание металлов в элюате, мг/л				
			Cu	Fe	Zn	Ca	Mg				Cu	Fe	Zn	Ca	Mg
1	100	1,60	0,21	3,8	3,44	39,0	15,8	7	100	1,53	1,1	1,1	-	52,0	23,7
2	100	1,45	0,27	2,8	-	40,0	16,4	8	100	1,98	1,1	8,6	166	200	140
3	100	1,45	0,24	2,7	3,59	42,0	15,8	9	110	2,95	35	14	-	370	254
4	100	1,40	0,27	2,7	-	45,0	15,8	10	100	3,10	35	17	-	410	277
5	100	1,43	0,24	1,8	3,50	38,0	12,8	11	100	3,15	30	19	525	430	367
6	100	1,46	0,24	3,6	3,59	40,0	12,2	12	100	3,18	28	20	-	430	305

Список использованной литературы:

1. Аширов. А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Л.: Химия. 1983 – 295 с.
2. Зубарева Г.И. Методы очистки кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – №1. – С. 4-7.
3. Порубаев В.П., Лебедев К.Б., Пятигорец Л.Ф., Салин А.А. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод от хрома, меди, никеля, кобальта, свинца, цинка и кадмия // Синтез и применение ионообменных материалов и сорбентов в цветной металлургии. – Алма-Ата: Камеханообр, 1970 – С.161-178.
4. Кунаев А.М., Дадабаев А.Ю., Тарасова Э.Т. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов. – Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1986 – 246 с.
5. Сорбционное извлечение ценных компонентов из природных вод и технологических растворов // Методические рекомендации №15 Всесоюзного научно-исследовательского института минерального сырья. – М.:ВИМС, 1981. – 33 с.
6. Рябчиков Б.Е., Захаров Е.И. Ионообменное оборудование для водоподготовки и водоочистки./Обзорная информация. ЦНИИцветмет экономики и информации. – Вып. 2. – 1984. – 56 с.