

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ КАТИОНИТА КУ-2Х8

Изучено влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов на десорбцию меди и цинка из катионита КУ-2х8 в статических и динамических условиях. Показаны преимущества использования раствора хлорида натрия в качестве десорбента при извлечении металлов из катионита КУ-2х8, насыщенного в процессе ионообменной очистки карьерных растворов медно-цинкового месторождения.

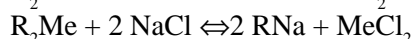
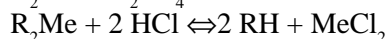
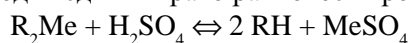
Переработка на металлургических предприятиях сульфидных медно-цинковых руд, добываемых в Оренбургской области, связана с проблемой очистки сточных и подотвальных вод. В предыдущей статье [1] нами показана перспективность применения для решения этой проблемы ионообменной сорбции сильнокислотными катионитами. Экономическая эффективность такой очистки определяется оптимальными условиями регенерации ионита и переработки десорбатов с целью возвращения в производство ценных компонентов – меди и цинка. В связи с этим нами были проведены исследования по десорбции меди, цинка, железа, кальция и магния из катионита КУ-2х8, насыщенного в процессе ионообменной очистки карьерных растворов сульфидного медно-цинкового месторождения Яман-Касы (г.Медногорск).

Для регенерации ионитов в медной, цинковой и кальциевой формах часто используются растворы минеральных кислот (серной и соляной) и солей (хлорида и сульфата натрия) [2-4]. С целью выбора регенерирующего раствора изучено влияние природы и концентрации десорбирующих растворов на степень извлечения цинка и меди в раствор в статических условиях. Десорбцию изучали на смоле КУ-2х8, насыщенной металлами в динамических условиях. Рабочая емкость ионита по цинку и меди составляла соответственно 25,07 и 2,05 мг/г. Навеску насыщенного ионита перемешивали с раствором-десорбатом определенного объема в течение 1 часа, затем выдерживали смесь в течение 20 часов, после чего раствор отделяли от сорбента и анализировали на содержание цинка и меди. Химический анализ всех растворов проводился в химической лаборатории Медногорского медно-серного комбината.

Полученные данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что степень извлечения металлов из смолы возрастает с ростом концентрации кислоты и соли. Так, повышение концентрации серной кислоты от 1 до 10% приводит к увеличению степени десорбции цинка от 42,5 до 90,2%, а меди – от 37% до полного извлечения. В случае использования в качестве десорбата раство-

ра поваренной соли изменение концентрации от 0,7 до 200 г/л повышает степень десорбции меди и цинка из сорбента соответственно от 0,8 до 97,1% и от 0,1 до 90,2%.

Это объясняется тем, что при повышении содержания десорбирующего агента в растворе происходит сдвиг вправо равновесия реакций:



Применение в качестве десорбирующего агента растворов соляной кислоты обеспечивает достаточно высокое извлечение металлов из фазы сорбента, однако нецелесообразно в связи с ее сравнительно высокой стоимостью и малой доступностью. Использование серной кислоты с этой точки зрения более предпочтительно, так как этот реагент обладает аналогичной десорбирующей способностью, и, кроме того, является продуктом производства Медногорского медно-серного комбината. Вместе с тем, как было показано [1], использование ионита в H^+ -форме для извлечения металлов из карьерных растворов менее эффективно по сравнению с ионитом в Na^+ -форме и приводит к повышению кислотности фильтратов. Сернокислые растворы обладают высокой агрессивностью, что требует применения специального кислотостойкого оборудования. Использование для десорбции хлорида натрия позволяет регенерировать ионит в

Таблица 1. Зависимость степени десорбции меди и цинка от природы десорбирующего агента и его концентрации

Концентрация раствора-десорбата	Масса ионита (сухой вес), г	Объем раствора-десорбата мл	Содержание металла в десорбате, мг/л		Степень десорбции, %	
			Cu	Zn	Cu	Zn
Раствор H_2SO_4						
1%	1,04	200	3,95	55,2	37,0	42,0
3%	1,04	200	7,05	75,9	66,2	58,4
5%	1,04	200	7,52	96,6	70,6	74,3
10%	1,04	200	11,0	117	100	90,2
Раствор HCl						
5%	1,04	200	10,5	117	99,0	90,2
10%	1,04	200	11,0	117	100	90,2
Раствор NaCl						
0,7 г/л	4,40	100	0,79	3,60	0,8	0,1
1,4 г/л	4,40	100	2,84	4,84	3,2	0,5
3,5 г/л	4,40	100	7,92	51,8	8,8	4,7
7,0 г/л	4,40	100	17,0	124	18,9	11,3
10,0 г/л	1,04	200	4,79	62,1	45,0	47,8
50,0 г/л	1,04	200	8,93	96,6	83,8	74,3
100 г/л	1,04	200	9,41	114	88,4	87,6
200 г/л	1,04	200	10,3	117	97,1	90,2

Na-форму, которая является более предпочтительной для ионообменной сорбции тяжелых металлов. С точки зрения утилизации хлоридных десорбатов возможно применение анионного извлечения хлоридных комплексов цинка с использованием сильнокислотных анионитов в хлор-форме [5]. Степень десорбции цинка и меди с ионита растворами хлорида натрия в статических условиях несколько ниже (87-97%) по сравнению с растворами минеральных кислот (табл. 1). Однако, имеются данные [4] о том, что остаточное содержание цинка в ионите существенно не влияет на последующую сорбцию, поэтому такая степень извлечения цинка в раствор может быть вполне достаточной. Повышение концентрации хлорида натрия от 100 до 200 г/л не приводит к существенному увеличению степени извлечения цинка в раствор (табл. 1).

Для изучения процесса десорбции металлов с ионита КУ-2х8 в динамическом режиме с учетом вышеизложенного были выбраны растворы серной кислоты (10%) и хлорида натрия (100 г/л). Элюирование металлов проводили следующим образом. Элюирующий раствор пропускали через колонку диаметром 10 мм с ионитом, насыщенным металлами в динамических условиях из карьерного раствора по описанной выше методике и промытым водой, со скоростью 4,3-6,0 уд.объемов в час в прямом режиме. Элюаты собирали по 50-100 мл и анализировали их на содержание меди, цинка, железа, кальция и магния.

Способность кальция образовывать в сульфатных средах малорастворимый сульфат и значительная обменная емкость ионита по кальцию (44 мг/г) привели к нежелательному шламообразованию в фазе ионита при использовании в качестве элюента 10% раствора серной кислоты. Выходные кривые элюирования цинка и меди, содержание металлов в первых четырех порциях раствора-элюата и соответствующая степень десорбции представлены на рис. 1. Видно, что содержание металлов максимально в первом объеме элюата (253,8 мг/л меди и 2418,5 мг/л цинка), при этом степень десорбции меди и цинка составляет 37,70 и 29,41% соответственно. В последующих порциях элюата концентрация металлов резко падает. Низкая степень элюирования 10% раствором серной кислоты, возможно, связана со шламообразованием в фазе ионита.

Известны приемы проведения процесса элюирования цинка из смолы КУ-2х8, содержащей кальций, позволяющие устранить шламообразование в смоле [6]: увеличение удельной нагрузки в процессе элюирования и снижение концентрации

серной кислоты. Поэтому была изучена десорбция металлов раствором 1% серной кислоты. Емкость ионита по меди, цинку, железу, кальцию и магнию составляла 2,05, 20,1, 1,84, 43,3 и 27,5 мг/г соответственно. Полученные данные показаны на рис. 1 и в табл. 2.

При элюировании 1% раствором H₂SO₄ шламообразования в колонке не наблюдается. Максимальная концентрация цинка в первом элюате снижается в 1,46 раза при уменьшении концентрации серной кислоты в элюенте с 10 до 1%. Однако в последующих элюатах содержание меди и цинка выше при использовании в качестве десорбента 1% раствора H₂SO₄ (рис. 1, табл.2), что приводит к увеличению степени десорбции металлов в первые 300 мл десорбата до 78,0% по Cu и 76,2% по Zn. Это подтверждает предположение о том, что образование осадка сульфата кальция ухудшает условия диффузии реагентов в фазе смолы и приводит к снижению степени извлечения металлов в десорбат. Оказалось, что для достижения достаточно высокой степени десорбции меди, цинка и магния необходимо увеличение объема пропускаемого 1% раствора H₂SO₄ до 20 объемов на объем ионита. Это приводит к увеличению объема десорбатов и

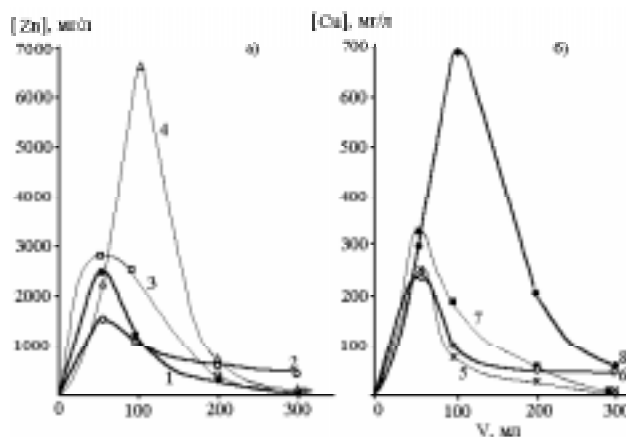


Рисунок 1. Выходные кривые элюирования цинка (а) и меди (б) из ионита КУ-2х8 с УН=5 об./ч в зависимости от природы и концентрации элюирующих растворов: 1,5-10% раствор H₂SO₄, 2,6-1% раствор H₂SO₄, 3,7 – раствор 100 г/л NaCl, 4,8 – оборотный раствор NaCl

Таблица 2. Элюирование металлов с ионита 1% раствором серной кислоты со скоростью 5 уд.об/час

№ элюата	Объем элюата, мл	Содержание металла в элюате, мг/л					Степень десорбции металла, %				
		Cu	Zn	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Ca	Mg
1	50	240	1660	115	1400	1310	35,6	25,1	18,8	9,80	14,7
2	50	98,7	995	80,9	1120	1260	14,5	15,1	13,4	7,80	14,1
3	100	59,2	719	28,3	800	827	17,5	21,8	9,20	11,2	18,5
4	100	35,3	470	-	561	535	10,4	14,2	-	7,90	12,0
5	100	19,0	304	18,9	22,0	328	5,60	9,22	6,20	0,31	7,34
6	100	16,9	249	-	400	231	5,00	7,55	-	5,60	5,20
7	100	12,4	152	10,8	341	201	3,50	4,61	3,60	4,80	4,50
8	100	9,20	118	8,70	355	149	2,70	3,55	2,90	5,00	3,30
9	100	7,30	89,8	6,10	250	131	2,10	2,70	2,00	3,50	2,90
Суммарная степень десорбции металлов, %							96,9	103,8	56,0	55,9	82,5

низкой концентрации ценных металлов в них, вследствие чего переработка таких растворов неэкономична.

Поэтому были проведены исследования возможности использования полученных элюатов в качестве оборотных. Установлено, что при элюировании такими оборотными растворами металлов, сорбированных ионитом в водородной форме, существенного увеличения концентрации металлов в десорбате не наблюдается, а степень десорбции цинка снижается, что, вероятно, связано с меньшим содержанием серной кислоты в оборотных растворах. Таким образом, повысить степень извлечения металлов в элюаты, сократить удельный расход элюента и одновременно увеличить концентрацию металлов в десорбатах можно за счет увеличения концентрации серной кислоты в элюирующем растворе, не приводящего к образованию осадка сульфата кальция в фазе сорбента.

Следует отметить, что в процессе сернокислого элюирования происходит перевод катионита в водородную форму, а для осуществления повторной сорбции металлов на регенерированном ионите предпочтительнее использование последнего в натриевой форме. Это требует введения дополнительной операции перевода ионита в натриевую форму после сернокислотной десорбции. В связи с этим особый интерес представляют данные, полученные при изучении элюирования металлов с катионита КУ-2х8 растворами хлорида натрия (рис.2, табл.3). Процесс элюирования изучали на ионите, насыщенном металлами из исходного карьерного раствора в динамическом режиме, и имеющем рабочую емкость по меди, цинку, железу, кальцию и магнию 1,87, 23,5, 1,93, 38,8 и 22,05 мг/г соответственно.

В процессе элюирования раствором 100 г/л NaCl основное количество металлов (82,4% Cu, 69,2% Zn, 51,8% Fe, 73,8% Ca и 51,9% Mg) переходит в первые 100 мл элюата (удельный объем пропущенного раствора составляет 2,5 об/об.ионита). Аналогично сернокислотной десорбции содержание металлов максимально в первых 50 мл элюата, но при элюировании раствором хлорида натрия максимальная концентрация металлов выше и составляет в мг/л: 323,2 – Cu, 2902,2 – Zn, 180,2 – Fe, 6000,0 – Ca, 2432,0 – Mg. Пропускание 7,5 удельных объемов раствора NaCl приводит к количественной десорбции меди и кальция (превышение 100% степени извлечения этих металлов в элюат, возможно, связано с их присутствием в фазе ионита до проведения операции насыщения из карьерного раствора и ошибками анализа) и достаточно

высокой степени десорбции цинка и магния (81,9 и 81,7% соответственно).

Таким образом, использование раствора хлорида натрия (100 г/л) позволяет существенно сократить удельный объем элюента, необходимый для извлечения металлов из фазы ионита, повысить степень десорбции металлов и содержание последних в растворах-десорбатах по сравнению с сернокислотным элюентом. Одновременно происходит регенерация ионита в натриевую форму. С целью увеличения концентрации меди и цинка в растворах-десорбатах полученные элюаты №№1-4 (табл.3) были использованы в качестве оборотных элюирующих растворов. Оборотные растворы последовательно пропускали с УН=5 об/ч через насыщенный в динамическом режиме ионит, емкость которого по меди и цинку составляла 1,87 и 23,50 мг/г соответственно. При элюировании оборотными растворами соблюдается та же зависимость содержания металлов и степени элюирования их от объема пропущенного раствора (рис.1, табл.4). Содержание металлов в элюатах возрастает примерно вдвое. Извлечение меди, железа, кальция и магния в первые 7,5 удельных объема фильтра практически количественное, хотя степень десорбции цинка несколько ниже (76,4%) по сравнению с элюированием чистым раствором соли, что, вероятно, связано с уменьшением концентрации ионов натрия в оборотных растворах.

На основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что десорбция металлов растворами хлорида натрия с насыщенного катионита позволяет достигать высокой степени концентрирования ценных металлов в растворах при достаточной степени десорбции за счет использования элюатов в обороте.

Таблица 3. Элюирование металлов с ионита раствором хлорида натрия (100 г/л) со скоростью 5 уд.об/час

№ элюата	Объем элюата, мл	Содержание металлов в элюате, мг/л					Степень десорбции металлов, %				
		Cu	Zn	Fe	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Ca	Mg
1	50	323	2900	180	6000	2430	52,6	37,6	28,4	47,1	32,4
2	50	183	2490	148	3400	1460	29,8	32,3	23,4	26,7	19,5
3	100	63,5	401	70,1	2060	851	20,7	10,4	9,2	15,2	22,7
4	100	5,64	60,8	3,20	840	268	1,80	1,6	1,0	13,2	7,1
Суммарная степень десорбции, %							104,9	81,9	62,0	112,2	81,7

Таблица 4. Состав фильтратов при элюировании оборотными растворами хлорида натрия

№ п/п элюата	Объем элюата, мл	Содержание металлов в элюате, мг/л				
		Cu	Zn	Fe	Ca	Mg
1	50	308	2210	60,8	2580	2170
2	50	692	6630	256	8000	4930
3	110	197	658	269	5050	2340
4	100	47,9	88,4	12,7	2550	699

Кратность обогащения растворов по металлам будет определяться остаточной концентрацией ионов натрия в оборотных элюатах и растворимостью хлоридов металлов в десорбатах. Повышение концентрации хлорида натрия в исходных десорбирующих растворах выше 100 г/л должно привести к увеличению кратности обогащения и сокращению объема элюатов, что облегчает дальнейшую переработку таких растворов с целью извлечения ценных металлов и получения товарной продукции.

Для оценки обратимости процесса извлечения металлов ионообменной смолой в динамических условиях провели три цикла сорбции металлов катионитом КУ-2х8 в натриевой форме с последующим их элюированием раствором 100 г/л NaCl по описанным выше методикам. На рис. 2 показаны выходные кривые ионов меди и цинка, полученные в результате этих исследований. Видно, что проскок меди и цинка в процессе сорбции их на свежеподготовленном ионите с УН=10 об/ч (кривые 1 и 2) наблюдается при удельном объеме пропущенного карьерного раствора 32,5 об./об. ионита. ДОЕ ионита по меди и цинку в этом случае составляет 1,8 и 22,3 мг/г соответственно.

Использование регенерированного ионита для сорбционного извлечения металлов из карьерных растворов приводит к уменьшению ДОЕ сорбента

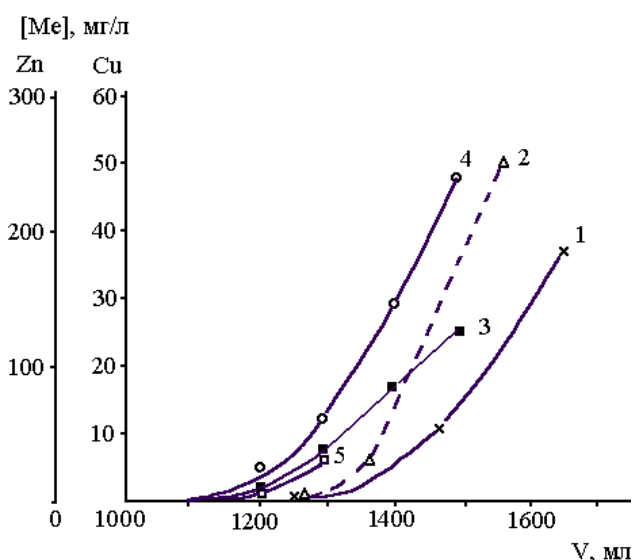


Рисунок 2. Выходные кривые сорбции меди (1,3,5) и цинка (2,4) на свежеподготовленном ионите КУ-2х8 (1,2), одно- (3,4) и двукратно (5) регенерированном ионите.

до 1,6 и 19,5 мг/г по меди и цинку, которая сохраняется в третьем сорбционном цикле. Проскок ионов в этом случае наблюдается при пропускании через колонку 27,5 удельных объемов карьерного раствора (кривые 3-5, рис.2). Полученные данные свидетельствуют об обратимости процессов сорбции металлов на регенерированном ионите и десорбции их растворами хлорида натрия (100 г/л).

Список использованной литературы:

1. Паршина И.Н., Стряпков А.В. Сорбция ионов металлов органическими катионитами из карьерных растворов //Вестник ОГУ, 2003, №5. – С. 107-109.
2. А.Аширов. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. –Л.: Химия. 1983 – 295 с.
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: Камеханобр, 1970. – С.161-178.
4. А.М.Кунаев, А.Ю.Дадабаев, Э.Т.Тарасова. Ионообменные процессы в гидрометаллургии цветных металлов – Алма-Ата: Наука Каз.ССР, 1986 – 246 с.
5. Старобинец Г.Л., Акулович В.М., Покровская А.Н. Комбинированный катионитно-анионитный метод очистки сточных вод заводов вискозного волокна от цинка./Материалы всесоюзного совещания по очистке сточных вод предприятий химических волокон. – Киев: Гостехиздат, 1963 – С.172-181.
6. К.Б.Лебедев, Н.В.Старшикова, Л.М.Шахворостова. Устранение сульфатообразования в фазе ионита при элюировании растворами серной кислоты./Ионный обмен в гидрометаллургии и очистке сточных вод. Труды «Казмеханобра» – Алма-Ата, 1972 – С.39-41.