

СТАТЬИ

УДК 622.772:544.723

**ДИНАМИКА СОРБЦИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА  
КАТИОНИТОМ КУ-2-8 В ВОДОРОДНОЙ ФОРМЕ**

**Белова Т.П., Ратчина Т.И.**

*ФГБУН Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: tpbel@yandex.ru*

В работе приводятся экспериментальные данные и расчеты сорбционных характеристик, полученные в лабораторных условиях при сорбции катионов цветных металлов никеля, меди и кобальта из модельных растворов сульфокатионитом КУ-2-8 в водородной форме. Модельные растворы содержали такие цветные металлы, которые содержатся в растворах бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд. Высота слоя сорбента составляла 10, 20 и 30 см, скорость потока 1,0, 3,0 и 5,0 мл/мин. Режимы работы колонн и их динамического отклика оценивали методом выходных кривых. Для расчета сорбционных характеристик применяли модель Томаса. Коэффициенты корреляции  $R^2$  изменяются в диапазоне значений 0,93–0,99, что дает нам право использовать модель Томаса для описания процесса сорбции меди никеля и кобальта из смешанных растворов при различных скоростях потока. Установлено, что при увеличении высоты поглощающего слоя от 10 до 30 см суммарная сорбционная емкость уменьшается вне зависимости от скорости потока элюента в изученном диапазоне скоростей. Величина сорбционной емкости незначительно увеличивается в ряду  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co}$ . Наиболее технологичной, по мнению авторов, является скорость потока 5 мл/мин. Учитывая, что сульфокатионит КУ-2-8 не проявляет выраженной селективности к ионам цветных металлов, целесообразно говорить о суммарной практической сорбционной емкости, которая увеличивается с увеличением высоты слоя сорбента от 10 до 20 и до 30 см, равной, мг-экв/г: 3,23; 2,91, 2,69. При этом сорбционная емкость по меди составила  $0,868 \pm 0,035$  мг-экв/г; по никелю –  $1,036 \pm 0,041$  мг-экв/г; по кобальту –  $1,069 \pm 0,043$  мг-экв/г.

**Ключевые слова:** сорбция, цветные металлы, никель, медь, кобальт, катионит КУ-2-8

**DYNAMICS OF SORPTION OF COPPER, NICKEL AND COBALT BY  
CATIONITE KU-2-8 IN HYDROGEN FORM**

**Belova T.P., Ratchina T.I.**

*Federal State Budgetary Scientific Institution 'Scientific Research Geotechnological Center',  
Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (NIGTC FEB RAS),  
Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: tpbel@yandex.ru*

The research presents experimental data and calculations of sorption characteristics obtained under laboratory conditions during sorption of nickel, copper and cobalt non-ferrous metal cations from standard test solutions by sulfo-cationite KU-2-8 in hydrogen form. Standard test solutions contain the same base metals as those present in the solutions of the bacterio-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores. The height of the sorbent layer is 10, 20 and 30 cm and the flow rates are 1,0, 3,0 and 5,0 ml/min. Column operating modes and their dynamic response are analysed using the elution curves method. The Thomas model is used to calculate the sorption characteristics. The  $R^2$  correlation coefficients vary between 0,93 and 0,99, which allows us to use Thomas's model to describe the sorption of copper, nickel and cobalt from mixed solutions at different flow rates. High values of correlation coefficients prove the applicability of Thomas model for description of the process of non-ferrous metals sorption from mixed solutions. It is found that by increasing the height of the absorbing layer from 10 to 30 cm the total sorption capacity decreases regardless of the eluent flow rate in the range of rates studied. The value of sorption capacity somewhat increases in the  $\text{Cu} < \text{Ni} < \text{Co}$  series. According to the authors' opinion the flow rate of 5 ml/min is the most technological. Taking into account that sulfo-cationite KU-2-8 does not exhibit pronounced selectivity to nonferrous metal ions, it is reasonable to speak about the total practical sorption capacity, which increases as the sorbent layer height increases from 10 to 20 and up to 30 cm, equal to, mg-eq/g: 3,23, 2,91 and 2,69. The sorption capacity amounts to  $0.868 \pm 0.035$  mg-eq/g for copper;  $1,036 \pm 0,041$  mg-eq/g for nickel; and  $1,069 \pm 0,043$  mg-eq/g for cobalt.

**Keywords:** sorption, non-ferrous metals, nickel, copper, cobalt, cationite KU-2-8

При рассмотрении вопросов обогащения полезных ископаемых большое внимание уделяется концентрированию продуктивных растворов в гидрометаллургии. Одним из методов концентрирования является сорбция с последующей десорбцией. Катионит КУ-2-8 широко используется в процессах водоподготовки в различных областях промышленности, в том числе и при обогащении полезных ископаемых. Высокая скорость ионного обмена как водо-

родной, так и натриевой формы катионита позволяет использовать его для извлечения различных катионов из растворов. Сорбцию проводят из серноокислых, солянокислых, фосфорнокислых, аммиакатных и других растворов. Сорбент выдерживает большое количество циклов сорбции-десорбции, но следует отметить низкую избирательность сорбции.

Большое количество публикаций посвящено применению сорбционных ме-

тодов для кондиционирования сточных и промывных вод предприятий, в которых тяжелые цветные металлы присутствуют в высоких концентрациях (более ПДК). Ранее нами опубликована обзорная работа по применению катионита КУ-2-8 и его зарубежных аналогов для сорбции цветных металлов из многокомпонентных растворов [1; 2]. Несмотря на широту применения катионита КУ-2-8, недостаточно изученным остается вопрос сорбции из многокомпонентных растворов. Особенно это касается растворов цветных металлов, полученных при бактериально-химическом выщелачивании кобальт-медно-никелевых руд, а также сточных и шахтных вод в районах горно-обогатительных предприятий.

Цель настоящей работы – экспериментально исследовать и рассчитать сорбционные характеристики сильнокислотного катионита КУ-2-8 по отношению к ионам цветных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) при их совместном присутствии в модельных растворах, имитирующих реальные растворы бактериально-химического выщелачивания в зависимости от скорости потока и высоты сорбционной колонны.

Характеристики сорбционной колонны описывают с помощью кривых проскока [3–5], которые графически выражают зависимостью отношения  $C_t / C_0$ , как функция от времени  $t$  (где  $C_t$  и  $C_0$  – концентрация ионов металла в элюате и элюэnte).

Модель Томаса – одна из наиболее общих и широко используемых моделей в теории производительности колонн [6–8], уравнение которой имеет вид:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 M - C_0 V)\right)}, \quad (1)$$

где  $C_0$  – концентрация сорбата на входе в колонну, мг/мл;  $C_t$  – концентрация сорбата в элюате, мг/мл;  $K_{Th}$  – константа Томаса, мл/мин·мг;  $q_0$  – равновесная обменная емкость адсорбента (мг/г);  $M$  – масса сорбента, г;  $Q$  – объемная скорость элюэнта (мл/мин.);  $V$  – общий объем раствора, мл. При этом  $V = Q \cdot t$ . Линейная форма уравнения (1) может быть представлена в координатах  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  от  $t$ :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th} q_0 M}{Q} - K_{Th} C_0 t. \quad (2)$$

### Материалы и методы исследования

В работе использовали водородную форму промышленного сульфокатионита катионита КУ-2-8 (ГОСТ 20298-74) ПОЛИФЛОК® (Россия), который представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола. Подготовку катионита КУ-2-8 проводили по стандартной методике, ранее применяемой нами [1; 2]. В качестве сорбционной колонны использовали бюретку диаметром 10 мм. Загрузку сорбента, в зависимости от опыта, проводили на 10, 20 и 30 см. Элюирование выполняли сверху вниз, скорость подачи раствора поддерживали на уровне 1,0, 3,0 и 5,0 мл/мин. Определение меди, никеля и кобальта выполняли атомно-абсорбционным методом на приборе AA-6300 Shimadzu (Япония) по стандартным методикам [9; 10].

Модельные растворы готовили, растворяя точные навески кристаллогидратов сульфатов солей цветных металлов. В состав смешанных модельных растворов входили медь, никель и кобальт в равных концентрациях на уровне  $480 \pm 30$  мг/л.

После окончания сорбции проводили десорбцию. В случае с водородной формой катионита КУ-2-8 процесс десорбции совмещали с регенерацией. В качестве регенерирующего раствора использовали 10%-ную серную кислоту. Все колонки с сорбентом были залиты раствором серной кислоты и в статическом режиме выдержаны в течение 30 мин., затем промыты десорбентом со скоростью 1–2 мл/мин. В элюатах определяли содержание цветных металлов.

### Результаты исследования и их обсуждение

Выходные кривые, представленные на рисунках 1а, 2а, 3а в координатах  $C_t / C_0 - t$ , имеют S-образную форму. При увеличении высоты слоя сорбента время проскока увеличивается, при увеличении скорости – уменьшается. При увеличении высоты поглощающего слоя от 10 до 30 см суммарная сорбционная емкость уменьшается вне зависимости от скорости потока элюэнта в изученном диапазоне скоростей.

При скорости потока 1 мл/мин значение сорбционной емкости достигало значения 3,19 мг-экв/г при высоте колонны 10 см, 3,15 мг-экв/г при высоте колонны 20 см и 3,03 мг-экв/г при высоте слоя сорбента 30 см. При этом сорбционная емкость по меди составила –  $0,919 \pm 0,036$  мг-экв/г; по никелю –  $1,019 \pm 0,035$  мг-экв/г; по кобальту –  $1,184 \pm 0,051$  мг-экв/г. При

скорости потока 3 мл/мин. значение сорбционной емкости становилось равным 3,00 мг-экв/г при высоте колонны 10 см, 2,95 мг-экв/г при высоте колонны 20 см и 2,67 мг-экв/г при высоте слоя сорбента 30 см. При этом сорбционная емкость по меди составила  $0,926 \pm 0,036$  мг-экв/г; по никелю –  $0,940 \pm 0,035$  мг-экв/г; по кобальту –  $1,069 \pm 0,051$  мг-экв/г. 3,0 При повышении скорости потока до 5 мл/мин. значение сорбционной емкости достигало значения 3,23 мг-экв/г при высоте колонны 10 см, 2,91 мг-экв/г при высоте колонны 20 см и 2,69 мг-экв/г при высоте слоя сорбента 30 см. При этом сорбционная емкость по меди составила  $0,868 \pm 0,035$  мг-экв/г; по никелю –  $1,036 \pm 0,035$  мг-экв/г; по кобальту –  $1,069 \pm 0,051$  мг-экв/г.

На графиках, изображенных на рисунках 1б, 2б, 3б, представлена линейная форма

уравнения (1) в координатах  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  от  $t$ . Графоаналитическим методом были рассчитаны значения констант модели Томаса  $K_{Th}$ , емкость сорбента  $q_0$  при скоростях потока элюента 1, 3 и 5 мл/мин. соответственно. Данные представлены в таблице. Недостатком самого сорбента является отсутствие селективности по отношению к ионам меди, никеля и кобальта.

Коэффициенты корреляции  $R^2$  изменяются в диапазоне значений 0,93–0,99, что дает нам право использовать модель Томаса для описания процесса сорбции меди никеля и кобальта из смешанных растворов при различных скоростях потока. Недостатком самого сорбента является отсутствие селективности по отношению к ионам изученных цветных металлов.

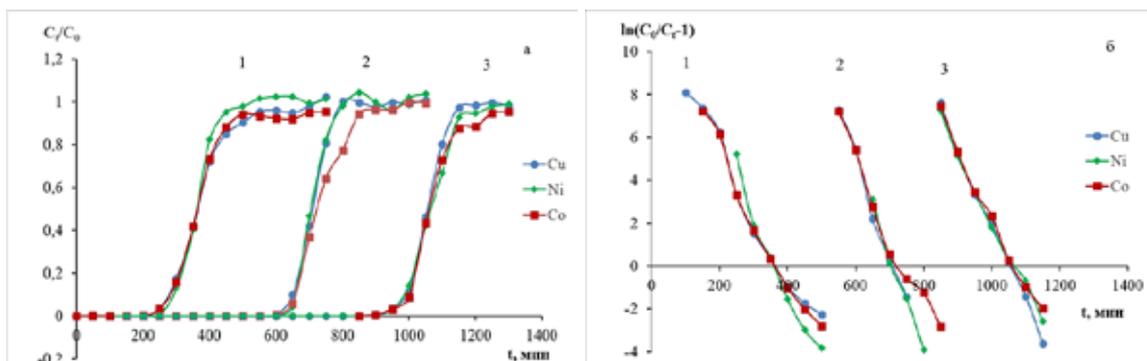


Рис. 1. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 1 мл/мин.:

1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; а –  $C_t/C_0$  от  $t$ , мин.; б –  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  от  $t$ , мин.

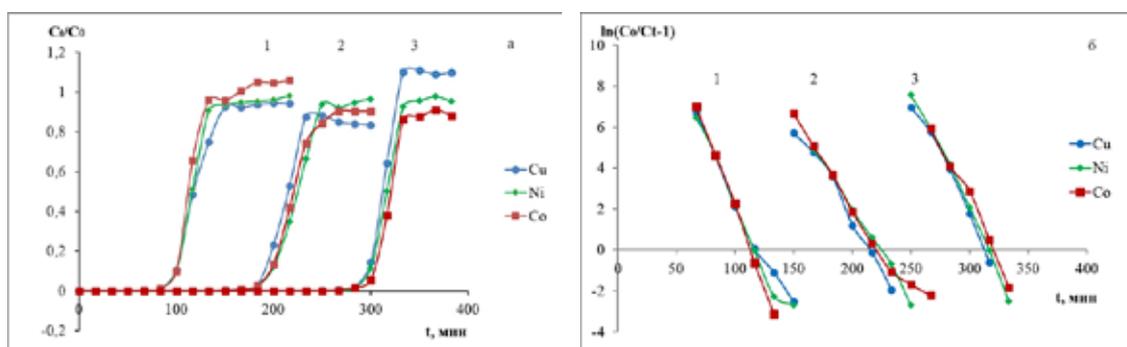


Рис. 2. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 3 мл/мин.:

1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; а –  $C_t/C_0$  от  $t$ , мин.; б –  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  от  $t$ , мин.

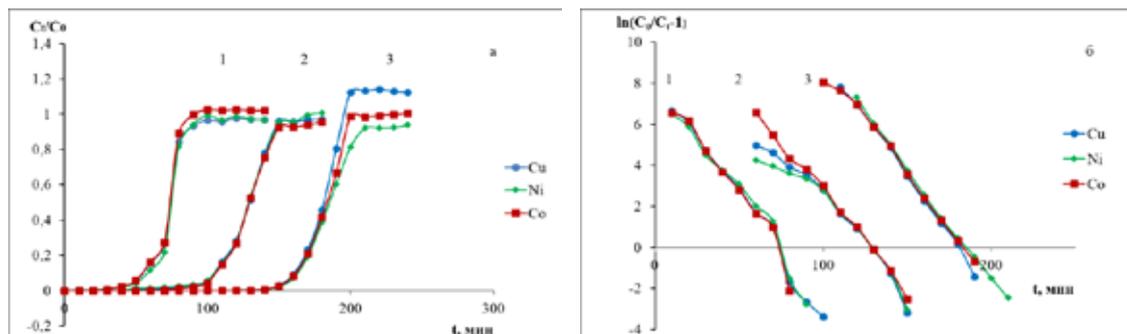


Рис. 3. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 1 мл/мин.:

1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; а –  $C_t / C_0$  от  $t$ , мин.; б –  $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$  от  $t$ , мин.

Расчетные сорбционные характеристики модели Томаса:  
 $K_{Th}$  – константа Томаса, равновесная обменная емкость сорбента  $q_0$  и коэффициенты корреляции  $R^2$  при разных скоростях потока элюента

Компонент		Cu			Ni			Co		
Z,	см	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Скорость потока 1 мл/мин.										
$K_{Th}$	мл/мг мин.	0,074	0,100	0,086	0,075	0,098	0,075	0,060	0,067	0,070
$q_0$	мг/г	29,9	32,1	29,3	35	32,8	30	37,7	37,2	32,3
$R^2$		0,967	0,988	0,996	0,961	0,989	0,993	0,972	0,965	0,988
Скорость потока 3 мл/мин.										
$K_{Th}$	мл/мг мин.	0,252	0,212	0,281	0,268	0,211	0,281	0,317	0,162	0,241
$q_0$	мг/г	32,8	28,9	25,7	31,6	28,6	27,1	32,9	33,8	30,5
$R^2$		0,982	0,985	0,985	0,977	0,995	0,994	0,998	0,975	0,986
Скорость потока 5 мл/мин.										
$K_{Th}$	мл/мг мин.	0,257	0,205	0,271	0,230	0,163	0,225	0,230	0,185	0,216
$q_0$	мг/г	32,5	26,6	24,8	35,5	30,1	29,9	35,8	33,5	29,3
$R^2$		0,983	0,959	0,996	0,96	0,931	0,997	0,957	0,994	0,99

Теоретически рассчитанная равновесная емкость сорбента  $q_0$  для ионов меди при высоте слоя 10 см незначительно увеличивается при увеличении скорости потока от 1 до 5 мл/мин. и уменьшается при высоте слоя сорбента 20 и 30 см при увеличении скорости потока от 1 до 5 мл/мин. Теоретическая емкость сорбента  $q_0$  по кобальту также уменьшается при увеличении скорости потока от 1 до 5 мл/мин. при любой высоте слоя в изученном диапазоне. Исключение составляет уменьшение емкости по кобальту при высоте слоя 20 см и скорости потока 3 мл/мин. Для никеля уменьшение теоретической сорбционной емкости  $q_0$  наблюдается

при увеличении высоты слоя сорбента и увеличении скорости потока элюента.

В результате десорбции нами выделено три типа растворов: раствор I – концентрат; раствор II – промежуточный раствор; раствор III – промывные воды.

При скорости сорбции 1 мл/мин. концентрат представляет собой раствор с содержанием каждого компонента на уровне, г/л: 2,1–2,3; 3,0–3,3; 4,5–4,8, при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. При увеличении скорости сорбции до 3 мл/мин. концентрат представляет собой раствор с содержанием каждого компонента на уровне, г/л: 2,6–2,9; 3,2–3,3; 4,1–4,6,

при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. При скорости сорбции 5 мл/мин. получены концентраты с содержанием компонентов на уровне, г/л: 2,8–3,3; 3,2–3,9; 4,2–5,2, при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. Наибольший коэффициент концентрирования, равный 8,8–10,8, получен при десорбции колонн, в которых сорбция проводилась при скорости потока 5 мл/мин. и высоте слоя сорбента 30 см. Промежуточный раствор, полученный в этих же условиях, имеет содержание компонентов в растворе 0,144–0,365 г/л и направляется на повторную сорбцию. Промывные воды, в которых содержание компонентов на уровне 9,85–16,5 мг/л, могут быть объединены с десорбентом. Таким образом, рекомендуется проводить концентрирование цветных металлов сорбционным методом при скорости потока 5 мл/мин. и высоте слоя сорбента 30 см.

### Заключение

Для извлечения цветных металлов из многокомпонентных растворов в диапазоне концентраций на уровне  $480 \pm 30$  мг/л по каждому иону при совместном присутствии может быть использован сульфокатионит КУ-2-8 в водородной форме. Преимуществом катионита является возможность его использования в широком диапазоне рН. Однако низкая селективность по отношению к цветным металлам ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) ограничивает область применения.

Модель Томаса следует применять для описания процесса сорбции цветных металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  при их совместном присутствии в модельных растворах, если не требуется их разделение. Полученные значения коэффициентов Томаса, равновесной обменной емкости сорбента, для меди никеля и кобальта, а также форма выходных кривых позволят определять время работы колонны до проскока.

Наиболее технологичной, по мнению авторов, является скорость потока 5 мл/мин. Учитывая, что сульфокатионит КУ-2-8 не проявляет выраженной селективности к ионам цветных металлов, целесообразно говорить о суммарной практической сорбционной емкости, которая увеличивается с увеличением высоты слоя сорбента от 10 до 20 и до 30 см, равной, мг-экв/г: 3,23; 2,91, 2,69. При этом сорбционная емкость по меди составила –  $0,868 \pm 0,035$  мг-экв/г; по никелю –  $1,036 \pm 0,041$  мг-экв/г; по кобальту –  $1,069 \pm 0,043$  мг-экв/г.

В результате десорбции получен концентрат с содержанием по каждому иону на уровне 4,2–5,2 г/л, при этом коэффициент концентрирования составил 8,8–10,8 раза.

### Список литературы

1. Авфукова Л.С., Белова Т.П. Сорбционное извлечение ионов цветных металлов из многокомпонентных растворов катионитом КУ-2-8 и его зарубежными аналогами // Успехи современного естествознания. 2021. № 6. С. 42–48. DOI: 10.17513/use.37639.
2. Avfukova L.S., Belova T.P. Sorption of non-ferrous metals ions recovery from multicomponent solutions by KU-2-8 cation exchanger and its foreign analogues // Uspekhi sovremenogo estestvoznaniya. 2021. № 6. P. 42–48. DOI: 10.17513/use.37639. (in Russian).
3. Белова Т.П., Ершова Л.С. Сорбция цветных металлов из продуктивных растворов БХВ катионитом КУ-2-8 // Естественные и технические науки. 2018. № 4 (118). С. 98–102.
4. Belova T.P., Ershova L.S. Sorbcija cvetnyh metallov iz produktivnyh rastvorov BHV kationitom KU-2-8 // Estestvennye i tekhnicheskie nauki. 2018. № 4 (118). P. 98–102. (in Russian).
5. El-Naggar M.R., Ibrahim H.A. and El-Kamash A.M. Sorptive Removal of Cesium and Cobalt Ions in a Fixed bed Column Using Lewatit S100 Cation Exchange Resin. Arab Journal of Nuclear Science and Applications. 2014. Vol. 47(2). P. 77–93.
6. Priya P.G., Basha C.A., Ramamurthi V., Begum S.N. Recovery and reuse of Ni (II) from rinsewater of electroplating industries. Journal of Hazardous Materials 2009. Vol. 163 P. 899–909.
7. Белова Т.П. Сорбция ионов железа, никеля, меди и кобальта из растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2020. № S46. С. 87–98. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-87-98.
8. Belova T.P. Adsorption of iron nickel, copper and cobalt ions from solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ore // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal). 2020. No. S46. P. 87–98. DOI: 10.25018/0236-1493-2020-12-46-87-98. (in Russian).
9. Koliyhova A., Trokhymenko H., Magas N. Extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. Technology audit and production reserves. 2019. № 5/3 (49). P. 22–27.
10. Gulden Cetin, Sevgi Kocaoba, Goksel Akcin. Removal and Recovery of Chromium from Solutions Simulating Tannery Wastewater by Strong Acid Cation Exchanger. Journal of Chemistry. 2013. Article ID 158167. 7 p.
11. Taghreed Zewail, Nibal Yousef. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed. Alexandria Engineering Journal. 2015. Vol. 11. 8 p.
12. Методика количественного химического анализа. Определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, никеля, железа и марганца атомно-абсорбционным методом в сыпучих материалах. Методика № 155-ХС-1 ФГУП ВИМС. Москва, 2006. 26 с.
13. Metodika kolichestvennogo himicheskogo analiza. Opredelenie medi, cinka, kadmiya, vismuta, sur'my, svinca, nikelya, zheleza i marganca atomno-absorbcionnym metodom v syuchih materialah. Metodika № 155-HS-1 FGUP VIMS. Moskva, 2006. 26 p. (in Russian).
14. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках. М-03-505-119-03. ФГУП РНЦ «Прикладная химия». Санкт-Петербург. 2003. 25 с.
15. Metodika kolichestvennogo himicheskogo analiza. Opredelenie metallov v pit'evoj, mineral'noj, prirodnoj, stochnoj vode i v atmosferyh osadkah. M-03-505-119-03. FGUP RNC «Prikladnaya himiya». Sankt-Peterburg. 2003. 25 p. (in Russian).