

СТАТЬИ

УДК 622.772:544.723

**РЕГЕНЕРАЦИЯ КАТИОНИТА В ПРОЦЕССЕ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАСТВОРОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Белова Т.П.

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

В статье представлены результаты экспериментальных исследований по концентрированию растворов бактериально-химического выщелачивания медно-никелевых руд с применением сорбционного метода. Насыщение сорбционных колонн с катионитом КУ-2-8 в водородной либо натриевой формах проводили при варьировании скорости потока от 1 до 5 мл/мин и высоты поглощающего слоя от 10 до 30 см. Десорбцию осуществляли раствором 10% серной кислоты, чередуя статический и динамический режимы. Применение статического режима приводит к экономии десорбента на уровне 20%. Удельный расход кислоты составил 10 г-экв/г-экв целевого металла. Установлено, что натриевая форма сульфо-катионита КУ-2-8 имеет большую сорбционную емкость по сравнению с водородной формой. Следствием этого является и большее солесодержание в концентратах. За один цикл сорбции-десорбции получены концентраты цветных металлов с общим солесодержанием более 15 г/л. При десорбции колонн $h = 30$ см, нагруженных при скорости потока $Q = 5$ мл/мин, получены растворы с суммарным солесодержанием 14,13 и 16,93 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 8,4–10,5 и 10,8–11,9 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно. Несмотря на лучшие показатели сорбции-десорбции натриевой формы катионита КУ-2-8, применение водородной формы более технологично, так как процесс десорбции является, по сути, процессом регенерации и нет необходимости вводить в технологический цикл дополнительные операции и реагенты, такие как хлорид натрия. При использовании водородной формы катионита для концентрирования растворов цветных металлов в качестве десорбента могут быть использованы элюаты, полученные при сорбции до проскока, которые представляют собой растворы серной кислоты.

Ключевые слова: катионит, сорбция, десорбция, регенерация, цветные металлы

**CATION EXCHANGER REGENERATION IN CONCENTRATION
OF NON-FERROUS METALS SOLUTIONS**

Belova T.P.

*Federal State Budgetary Scientific Institution Scientific Research Geotechnological Center,
Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatskiy,
e-mail: tpbel@yandex.ru*

The article presents the results of experimental studies on concentration of solutions of bacterial-chemical leaching of copper-nickel ores by the sorption method. Saturation of sorption columns with the cation exchanger KU-2-8 in hydrogen or sodium forms was carried out by varying the flow rate from 1 to 5 ml/min and the height of the absorbing layer from 10 to 30 cm. The desorption was carried out with a solution of 10% sulfuric acid switching between static and dynamic modes. The use of the static mode resulted in a desorbent saving at the level of 20%. Specific acid consumption was 10 g-eq/g-eq of the target metal. It was found that the sodium form of sulfo-cationite KU-2-8 had a higher sorption capacity compared with the hydrogen form, which resulted in higher salt content in concentrates. Concentrates of non-ferrous metals with total salt content more than 15 g/l were obtained during one adsorption-desorption cycle. At columns desorption ($h = 30$ cm) loaded at a flow rate $Q = 5$ ml/min, the solutions with the total salt content of 14,13 and 16,93 g/l were obtained. Concentration ratios constituted 8,4-10,5 and 10,8-11,9 for hydrogen and sodium forms for each component, respectively. Despite the better adsorption-desorption indexes of the cation exchanger KU-2-8 sodium form, application of its hydrogen form is more technologically convenient as the desorption process is essentially a regeneration process and there is no need to introduce additional operations and reagents, such as sodium chloride, into the technological cycle. When using the hydrogen form of the cation exchanger to concentrate non-ferrous metals solutions, the eluates obtained by sorption before the slip, which are sulfuric acid solutions, can be used as desorbent.

Keywords: cation exchanger, sorption, desorption, regeneration, non-ferrous metals

К настоящему времени известно большое количество гидрометаллургических методов для перевода цветных металлов, таких как медь, никель, кобальт, из рудного сырья в раствор. По некоторым оценкам, на долю гидрометаллургической переработки медно-никелевых руд приходится порядка 20% от общего объема производства. Ожидается, что ввиду более низкой энергоёмкости, по сравнению с пирометаллургическими методами переработки мед-

но-никелевых руд, доля гидрометаллургии будет возрастать. Эти методы отличаются используемыми реагентами и условиями проведения процесса выщелачивания. В зависимости от типа рудного материала – окисленные это руды или сульфидные – реагентами выщелачивания служат различные индивидуальные минеральные кислоты или многокомпонентные смеси. Так, для выщелачивания окисленных медно-никелевых руд часто применяют растворы серной, со-

ляной и других кислот, раствор карбоната аммония. Для выщелачивания сульфидных руд требуется добавлять окислитель, в качестве которого часто используют растворы трехвалентного железа. Для низкосортных руд используют бактериальное выщелачивание. Так как скорость бактериального выщелачивания мала, а накопление ценного компонента в продуктивном растворе еще более замедляет процесс выщелачивания, возникает необходимость отвода продуктивного раствора из зоны реакции. Концентрирование продуктивных растворов целесообразно проводить сорбционными методами. Для концентрирования ионов цветных металлов используют различные типы сорбентов: органические смолы [1], такие как сульфо-катиониты [2], карбоксильные катиониты либо минеральные сорбенты, такие как цеолиты [3]. Сорбционная емкость сульфо-катионитов обычно составляет 1,8–1,9 моль-экв/л сорбента. Возможность применения минеральных сорбентов ограничивается сравнительно невысокой обменной емкостью, и их применение обосновано для низко концентрированных растворов, обычно это содержание менее 100 мг/л [4]. Важным является процесс регенерации сорбентов, так как это и затраты времени, и расход реактивов [5, 6]. Вопросам регенерации сорбентов посвящено большое количество исследований. Так, например, проведено сравнение регенерации КУ-2-8 растворами таких кислот, как серная, соляная, азотная [7].

Цель настоящей работы – оптимизировать регенерацию ионообменных сорбентов при сорбционном концентрировании растворов цветных металлов, полученных в результате бактериально-химического выщелачивания сульфидных медно-никелевых руд.

Материалы и методы исследования

Для первичной переработки продуктивных растворов, содержащих одновременно медь, никель и кобальт, был применен сорбционный метод с использованием промышленного сульфо-катионита КУ-2-8 в водородной и натриевой формах. Сорбционные колонны с диаметром 1,2 см были заполнены катионообменной смолой КУ-2-8, высота сорбента составляла 10, 20 и 30 см, всего было приготовлено 18 колонок, из них 9 колонок с водородной формой сорбента и 9 колонок с натриевой формой. Колонны были насыщены ионами меди, никеля и кобальта путем пропускания через них мо-

дельного раствора, содержащего указанные катионы цветных металлов в концентрациях на уровне 500 ± 50 мг/л каждого компонента. Насыщение проводили с различной объемной скоростью потока элюента – 1, 3 и 5 мл/мин – до того момента, когда в трех последних пробах концентрация цветных металлов на выходе из колонки оставалась приблизительно одинаковой, после чего дополнительно пропускали еще по 5–7 колонных объемов. При этом суммарная сорбционная емкость нарастала незначительно.

Затем проводили десорбцию, используя 10% раствор серной кислоты, чередуя статический и динамический режимы. Для этого нагруженные колонки заполняли раствором десорбента и выдерживали в статическом режиме в течение 30 мин, после этого открывали вентиль и собирали элюат в мерные колбы объемом 25 мл, контролируя содержания ионов металлов атомно-абсорбционным методом, используя атомно-абсорбционный спектрофотометр АА-6300 (Shimadzu, Япония).

Результаты исследования и их обсуждение

При насыщении колонок, содержащих различное количество сорбента с различной скоростью потока элюента, получены зависимости емкости катионита от высоты поглощающего слоя и от скорости потока. Максимально достигнутая емкость сорбентов приведена в таблице. В таблице приводятся данные по суммарной сорбционной емкости и по емкости сорбента по каждому компоненту в отдельности, как для водородной, так и для натриевой форм.

Отметим, что суммарная сорбционная емкость снижается при увеличении скорости потока при сорбции на водородной форме сорбента и увеличении высоты поглощающего слоя. При этом минимальная суммарная емкость 2,678 мг-экв/г обнаружена при высоте столба 30 см и скорости потока 5 мл/мин. Максимальная – 3,188 мг-экв/г – при высоте столба сорбента 10 см и скорости потока 1 мл/мин. Разница между максимальной и минимальной сорбционными емкостями составляет 19%. Более стабильно ведет себя натриевая форма.

Десорбцию проводили серной кислотой, чередуя статический и динамический режимы. В результате десорбции выделены концентраты. Сравнительная характеристика концентратов приведена в таблице. Динамика десорбции сульфо-катионита показана на рис. 1 и 2.

Зависимость сорбционной емкости катионита КУ-2-8 и солесодержания концентратов десорбции от высоты поглощающего слоя h , объемной скорости потока Q насыщения и формы сорбента

| № колонны | Q, мл/мин | h, см | Сорбционная емкость, мг-экв/г | | | | Десорбция. Состав концентрата, г/л | | | |
|-----------|-----------|-------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | Суммарная | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Co ²⁺ |
| Н-форма | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | | 3,188 | 0,868 | 1,072 | 1,248 | 2,20 | 2,34 | | 2,07 |
| 2 | 3 | 10 | 3,071 | 0,999 | 1,012 | 1,059 | 3,09 | 3,33 | | 3,13 |
| 3 | 5 | | 3,099 | 1,037 | 1,231 | 1,024 | 4,69 | 4,79 | | 4,47 |
| 4 | 1 | | 3,156 | 0,975 | 0,966 | 1,208 | 2,69 | 2,62 | | 2,93 |
| 5 | 3 | 20 | 3,035 | 0,996 | 0,910 | 1,129 | 3,26 | 3,45 | | 3,30 |
| 6 | 5 | | 2,950 | 0,837 | 0,971 | 1,142 | 4,40 | 4,69 | | 4,06 |
| 7 | 1 | | 3,030 | 0,914 | 1,020 | 1,096 | 2,80 | 3,35 | | 2,88 |
| 8 | 3 | 30 | 2,720 | 0,783 | 0,898 | 1,040 | 3,16 | 3,57 | | 3,86 |
| 9 | 5 | | 2,678 | 0,732 | 1,003 | 0,943 | 4,18 | 4,72 | | 5,23 |
| Na-форма | | | | | | | | | | |
| 10 | 1 | | 3,158 | 0,911 | 1,146 | 1,101 | 2,29 | 2,33 | | 1,63 |
| 11 | 3 | 10 | 3,186 | 0,961 | 1,121 | 1,104 | 3,99 | 3,05 | | 3,90 |
| 12 | 5 | | 3,625 | 1,166 | 1,231 | 1,228 | 5,70 | 5,80 | | 5,36 |
| 13 | 1 | | 3,176 | 1,047 | 1,052 | 1,077 | 2,36 | 3,61 | | 3,00 |
| 14 | 3 | 20 | 3,354 | 1,012 | 1,157 | 1,184 | 3,79 | 4,35 | | 4,20 |
| 15 | 5 | | 3,203 | 0,995 | 1,144 | 1,064 | 4,93 | 5,01 | | 5,64 |
| 16 | 1 | | 3,305 | 1,041 | 1,187 | 1,077 | 3,25 | 3,21 | | 3,26 |
| 17 | 3 | 30 | 3,219 | 0,969 | 1,116 | 1,134 | 3,96 | 4,53 | | 3,89 |
| 18 | 5 | | 3,255 | 1,118 | 1,013 | 1,124 | 5,38 | 5,95 | | 5,60 |

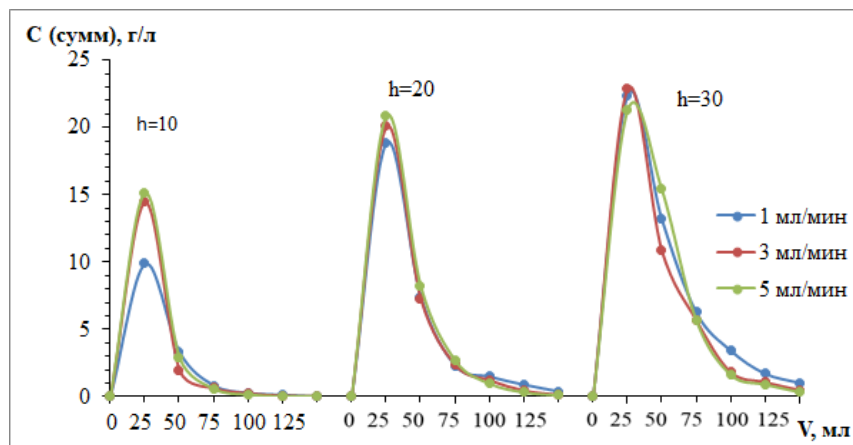


Рис. 1. Кривые элюирования цветных металлов раствором серной кислоты из колонок с катионитом КУ-2-8 в Н-форме, высотой 10, 20 и 30 см, нагруженных с различной скоростью – 1, 3 и 5 мл/мин

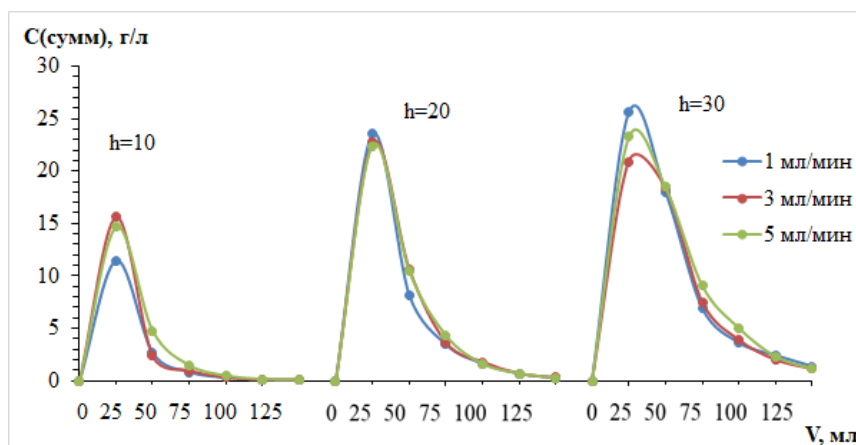


Рис. 2. Кривые элюирования цветных металлов раствором серной кислоты из колонок с катионитом КУ-2-8 в Na-форме, высотой 10, 20 и 30 см, нагруженных с различной скоростью – 1, 3 и 5 мл/мин

Обращает на себя внимание тот факт, что выходные кривые имеют приблизительно одинаковую форму вне зависимости от высоты слоя сорбента и скорости потока элюента. Однако ширина пиков увеличивается при увеличении высоты слоя, и асимметрия становится более ярко выраженной. При десорбции колонок, первоначально имевших Na-форму, это явление проявляется сильнее. После выделения концентрата (обычно это 3–4 колоночных объема) растворы элюирования еще имеют значительные содержания ионов цветных металлов на уровне 100–300 мг/л и должны быть направлены на повторную сорбцию.

На графике (рис. 3) представлена зависимость содержания в концентрате десорбции от высоты слоя и скорости потока

при насыщении сорбционных колонок. Максимальное содержание получено при десорбции колонок с Na-формой сорбента, высотой 30 см, насыщенных цветными металлами. Но в этом случае невозможно провести регенерацию сорбента в одну стадию. Сначала проводят десорбцию с одновременной регенерацией в водородную форму, а затем осуществляют перевод сорбента в Na-форму, применяя 10% раствор хлорида натрия.

Учитывая, что сорбционная емкость Na-формы катионита превышает емкость H-формы, растворы десорбции тоже получились более концентрированные, исключение наблюдается только для кобальта в составе раствора, полученного при десорбции колонны с высотой поглощающего слоя равной 10 см и скорости насыщения 1 мл/мин.

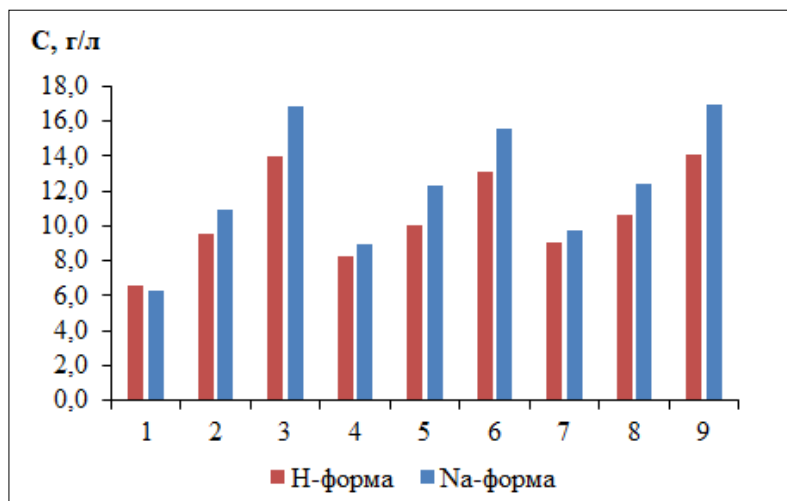


Рис. 3. Зависимость солесодержания в концентрате десорбции от высоты слоя и скорости потока при насыщении сорбционных колонн: 1–3 – скорость насыщения 1 мл/мин, 4–6 – 3 мл/мин, 7–9 – 5 мл/мин; 1, 4, 7 – высота слоя 10 см, 2, 5, 8 – 20 см, 3, 6, 9 – 30 см

При десорбции колонн № 1 и № 10 ($h = 10$ см, $Q = 1$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 6,61 и 6,25 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 4,1–4,7 и 3,3–4,7 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно. При десорбции колонн № 2 и № 11 ($h = 10$ см, $Q = 3$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 8,24 и 8,97 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 5,2–5,9, и 4,7–7,2 для водородной и натриевой форм по отдельным компонентам соответственно.

При десорбции колонн № 3 и № 12 ($h = 10$ см, $Q = 5$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 9,03 и 9,72 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 5,6–6,7 и 6,4–6,5 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно.

При десорбции колонн № 4 и № 13 ($h = 20$ см, $Q = 1$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 9,55 и 10,94 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 6,2–6,7 и 6,1–8,0 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно. При десорбции колонн № 5 и № 14 ($h = 20$ см, $Q = 3$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 10,01 и 12,34 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 6,5–6,9 и 7,6–8,7 для водородной и натриевой форм по отдельным компонентам соответственно. При десорбции колонн № 6 и № 15 ($h = 20$ см,

$Q = 5$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 10,59 и 12,38 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 6,3–7,7 и 7,8–9,1 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно.

При десорбции колонн № 7 и № 16 ($h = 30$ см, $Q = 1$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 13,95 и 16,86 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 8,9–9,6 и 10,7–11,6 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно. При десорбции колонн № 8 и № 17 ($h = 30$ см, $Q = 3$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 13,15 и 15,58 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 8,2–9,4, и 9,9–11,3 для водородной и натриевой форм по отдельным компонентам соответственно. При десорбции колонн № 9 и № 18 ($h = 30$ см, $Q = 5$ мл/мин) получаем раствор с суммарным солесодержанием 14,13 и 16,93 г/л, коэффициенты концентрирования составляют 8,4–10,5 и 10,8–11,9 для водородной и натриевой форм по каждому компоненту соответственно.

Общий расход серной кислоты на полную регенерацию катионита составляет 10 г-экв/г-экв Me^{2+} . Стоит учитывать, что кислота расходуется не только на получение концентрата, но и на дальнейшую отмывку сорбента, как только из колонны начинает выходить раствор с содержанием ионов металлов на уровне 500 мг/л, его отправляют на повторную сорбцию.

Заключение

Сорбционный метод концентрирования может быть успешно применен для первичной переработки растворов бактериально-химического выщелачивания медно-никелевых руд.

Применение сульфо-катионита КУ-2-8 в натриевой и водородной формах позволяет уже в первом цикле сорбция-десорбция получить растворы с высоким содержанием, которые подлежат дальнейшей переработке известными методами с целью получения товарного продукта.

Коэффициент концентрирования, равный 10,8–11,9 для натриевой формы сорбента, получен при десорбции колонны высотой 30 см 10% раствором серной кислоты при чередовании статического и динамического режимов.

Несмотря на лучшие показатели сорбции-десорбции натриевой формы катионита КУ-2-8, применение водородной формы более технологично, так как процесс десорбции является, по сути, процессом регенерации и нет необходимости вводить в технологический цикл дополнительные операции и реагенты, такие как хлорид натрия. При использовании водородной формы

катионита для концентрирования растворов цветных металлов в качестве десорбента могут быть использованы элюаты, полученные при сорбции до проскока, которые представляют собой растворы серной кислоты.

Список литературы

1. 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.
2. Nazirov Z.Sh., Ibragimov J.A., Turabdzhанov S.M., Khashimova M.A. Purification of polluted water at the Mubarek Gaz Processing Plant LTD using by ion exchangers. *Technical science and innovation journal*. 2020. No. 3. P. 32–36.
3. Белова Т.П., Латкин А.С. Разработка сорбентов для решения экологических проблем Камчатки. *Петропавловск-Камчатский*, 2006. 118 с.
4. Belova T.P., Selivanova O.N. Adsorption of metal ions by sorbents composed of marine alga saccharina bongardiana and poriferous aluminosilicates. *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. T. 1. № 4. С. 514–521.
5. Медведева А.Н., Третьякова Н.А. Подбор оптимальных условий регенерации катионита КУ-2-8 серной кислотой с целью сокращения экономических затрат // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Екатеринбург, 2015. С. 316–318.
6. Камалов К.О., Ахмаров Ф.И. Регенерация катионита в процессе ионообменной очистки сточных вод // *Advanced Science*. 2017. № 3. С. 71–77.
7. Назиров З.Ш. Исследование возможности регенерации катионита КУ-2-8 // *Universum: химия и биология: электрон. научн. журн*. 2021. № 7 (85). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/12057> (дата обращения: 03.08.2022).