

Т. П. Белова (к.т.н., в.н.с.), Л. С. Авфукова (м.н.с.)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИНАМИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАТИОНИТОМ КУ-2-8 В НАТРИЕВОЙ И ВОДОРОДНОЙ ФОРМАХ

Научно-исследовательский геотехнологический центр
Дальневосточного отделения Российской Академии наук
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30,
а/я 56; e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

T. P. Belova, L. S. Avfukova

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF DYNAMIC SORPTION OF NON-FERROUS METALS BY CATION EXCHANGE RESIN KU-2-8 IN SODIUM AND HYDROGEN FORMS

Scientific Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences
30, Severo-Vostochnoye Shosse Str., PO box 56, 683002, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia;
e-mail: ludmila-ershova93@mail.ru

Статья посвящена сорбционному извлечению ионов меди, никеля и кобальта из смешанных модельных растворов сульфокатионитом КУ-2-8 в натриевой и водородной формах. Для описания и сравнения сорбционных характеристик двух форм катионита применяли модели Адамса-Бохарта, Томаса и BDST модель. Коэффициенты корреляции R^2 изменяются в диапазоне от 0.90–0.99 для модели Адамса-Бохарта и от 0.93–0.99 для модели Томаса. На основании полученных данных можно сделать выводы о применимости данных моделей для описания процесса сорбции меди, никеля и кобальта из смешанных растворов при различных скоростях потока. В изученном диапазоне скоростей и высоте поглощающего слоя 10, 20 и 30 см суммарная практическая и теоретическая сорбционная емкость уменьшается. При сравнении суммарной сорбционной емкости в диапазоне скоростей от 1 до 5 мл/мин, авторы пришли к выводу, что скорость 5 мл/мин является наиболее технологичной. Установлено, что натриевая форма катионита КУ-2-8 по полученным данным лучше водородной.

Ключевые слова: высота поглощающего слоя; извлечение; катионит; кобальт; медь; никель; скорость потока; смешанный модельный раствор; сорбционная емкость; сорбция.

Сорбция в гидрометаллургии представляет собой физико-химический процесс поглощения твердыми или жидкими сорбентами (простых или комплексных ионов различных элементов) из ра-

The article is devoted to the sorption extraction of copper, nickel and cobalt ions from mixed model solutions by sulfonic cation exchanger resin KU-2-8 in sodium and hydrogen forms. To describe and compare the sorption characteristics of the two forms of the cation exchanger, the Adams-Bohart, Thomas and BDST models were used. The correlation coefficients R^2 range from 0.90–0.99 for the Adams-Bohart model and from 0.93–0.99 for the Thomas model. Based on the data obtained, it can be concluded that these models are applicable to describe the process of sorption of copper, nickel, and cobalt from mixed solutions at different flow rates. In the studied range of velocities and the height of the absorbing layer of 10, 20, and 30 cm, the total practical and theoretical sorption capacity decreases. When comparing the total sorption capacity in the speed range from 1 to 5 ml/min, the authors came to the conclusion that the speed of 5 ml/min is the most technologically advanced. It has been established that the sodium form of the cation exchanger resin KU-2-8, according to the data obtained, is better than the hydrogen form.

Key words: cationite; cobalt; composite model solution; copper; flow rate; height of absorption layer; nickel; recovery; sorption; sorption capacity.

створов или пульпы при выщелачивании руд и концентратов. Сорбция является наиболее распространенной гидрометаллургической технологией для промышленного выделения элементов с близкими химическими свойствами. Эффективность

Дата поступления 15.08.22

сорбционного процесса определяется химической структурой сорбентов. К сорбентам предъявляются жесткие требования – высокая эффективность сорбции, химическая устойчивость, простота процесса, дешевизна, доступность и др.^{1,2}.

Для разделения и выделения ценных металлов из высококонцентрированных растворов различного состава, в том числе из растворов гидрометаллургических производств, перспективной представляется сорбция с использованием катионообменной смолы КУ-2-8. Данный катионит относится к сильнокислотному типу и является наиболее часто используемым³⁻⁵. На сегодняшний день на рынке ионообменных смол присутствует большое количество производителей аналогов катионита КУ-2-8 – в Германии это Lewatit S-100 (Lewatit Monoplus S-100), в Англии – Purolite C-100, в США – Dowex Marathon C, Dowex Monosphere 650 C, Monosphere 500 C, Dowex HCR-S, Dowex HCR-S/S, Amberlite IR-120, Amberjet 1200, в Венгрии – Varion KS, в Индии – Tulsion, в Китае – Granion^{6,7}.

Однако применение сульфокатионита КУ-2-8 для сорбции металлов из смешанных растворов остается недостаточно изученным. Сорбент выдерживает много циклов сорбции-десорбции-регенерации, однако имеет низкую избирательность сорбции к ионам цветных металлов.

Настоящая работа является продолжением исследований по применению отечественного сульфокатионита КУ-2-8 для первичной переработки продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания сульфидных кобальт-медно-никелевых руд^{8,9}.

Целью работы является: выбор оптимальных условий концентрирования растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд на основе сравнения сорбционных характеристик Н- и Na-форм сильнокислотного катионита КУ-2-8 по отношению к ионам цветных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) в зависимости от скорости потока и высоты поглощающего слоя.

Благодаря математическому описанию сорбционного процесса можно спрогнозировать поведение системы сорбент-раствор при различных параметрах, выбранных для проведения эксперимента и влияющих на эффективность ионного обмена ионов цветных металлов – скорость потока, высота сорбционного слоя, концентрация раствора и т. д. Для описания сорбционных характеристик катионита были построены выходные кривые соотношения текущей концентрации металлов C_t (мг-экв/л) к начальной концентрации C_0 на выходе из колонки от времени t (рис. 1–3) для каждой скорости потока и для каждой высоты поглощаю-

щего слоя. Для описания зависимости степени извлечения компонента от продолжительности контакта раствора со слоем катионита, учитывающее влияние на динамику процесса диффузионных сопротивлений в каналах слоя и зернах ионообменника в колонне с неподвижной загрузкой была применена модель Томаса. Для определения кинетического коэффициента и оценки сорбционной емкости использовали модель Адамса-Бохарта и модель BDST¹⁰.

Материалы и методы исследования

Сорбцию проводили через колонки с высотой слоя сорбента 10, 20, 30 см и диаметром 10 мм. В качестве сорбента использовали промышленный сильнокислотный сульфокатионит КУ-2-8 высшего сорта, POLIFLOK-20298F01800 (Россия), ГОСТ 202298-74. Для сорбции ионов из сульфатных растворов использовали катионит в двух различных формах – в водородной и натриевой. Растворы пропускали методом нисходящего потока со скоростью – 1, 3, 5 мл/мин.

Смешанный модельный раствор содержал ионы металлов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} в равных концентрациях на уровне 480 ± 30 мг/л. Растворы готовили, растворяя в дистиллированной воде навески кристаллогидратов сульфатов солей цветных металлов (х.ч.). Определение концентрации катионов меди, никеля и кобальта в исходных растворах и элюатах проводили атомно-абсорбционным методом в ацетилено-воздушном пламени на приборе AA-6300 Shimadzu (Япония).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а, 2а, 3а представлены выходные кривые зависимости суммарного значения C_t/C_0 от времени t . Полученные кривые имеют типичный S-образный вид. По полученным выходным кривым видно, что при увеличении высоты слоя сорбента увеличивается время проскока ионов металлов, а при увеличении скорости потока раствора – уменьшается.

На рис. 1б, 2б, 3б представлена суммарная зависимость C_t/C_0 от времени t . Расчеты вели методом линейной регрессии. Из рис.1 следует, что при скорости потока 1, 3 и 5 мл/мин модель Адамса-Бохарта может быть применена на участке графика, когда степень насыщения сорбента в натриевой форме имеет значение вплоть до 100%, а в водородной форме от 90 до 98 %.

Значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) для катионита в натриевой форме варьируют от 0.065 до 0.085 при скорости потока 1 мл/мин; от 0.138 до 0.189 при скорости

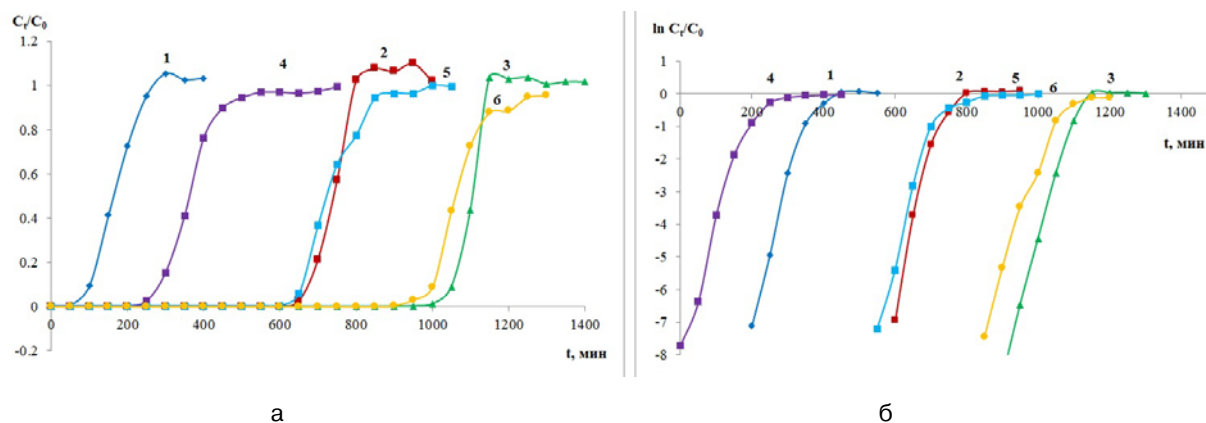


Рис. 1. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 1 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

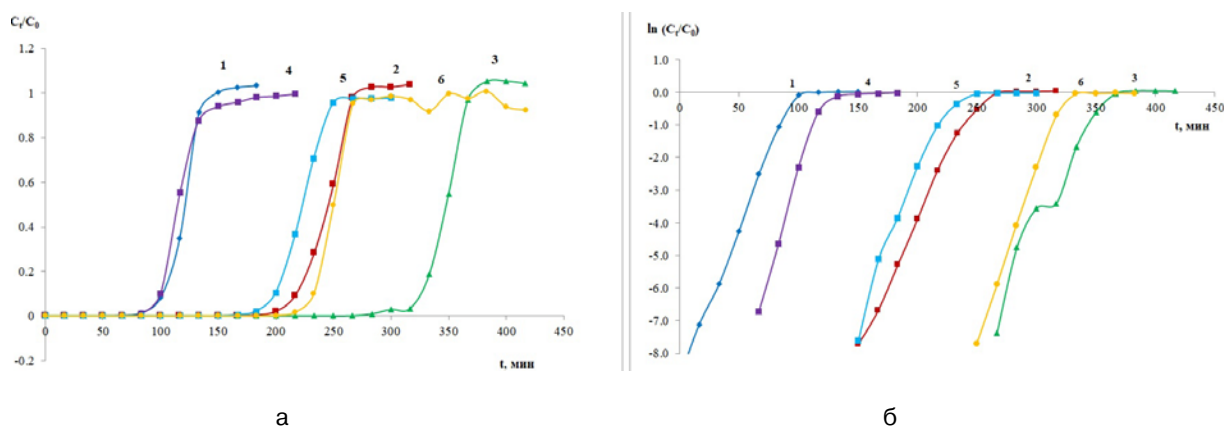


Рис. 2. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 3 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

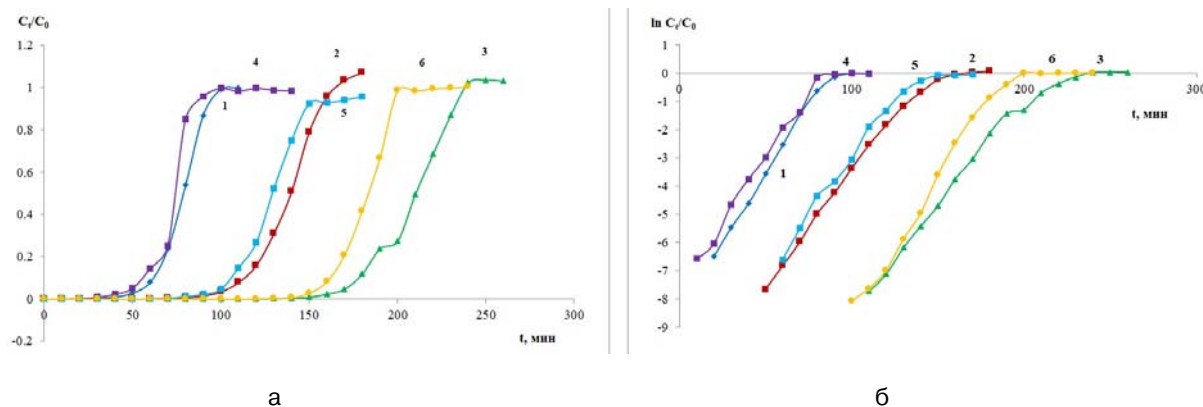


Рис. 3. Графические зависимости динамики сорбции цветных металлов от времени при скорости потока 5 мл/мин. Na-форма КУ-2-8: 1 – высота колонны 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см; H-форма КУ-2-8: 4 – высота колонны 10 см; 5 – 20 см; 6 – 30 см; а – C_t/C_0 от t , мин; б – $\ln(C_t/C_0)$ от t , мин

3 мл/мин и от 0.127 до 0.189 при скорости 5 мл/мин. Для катионита в водородной форме значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) варьируют от 0.068 до 0.099 при скорости 1 мл/мин; от 0.178 до 0.277 при скорости 3 мл/мин и 0.112–0.248 при скорости 5 мл/мин.

Для расчета времени службы сорбционной колонны от высоты слоя сорбента использовали

модель BDST («толщина слоя/срок службы» («bed depth/service time»), которая характеризуется линейной зависимостью между толщиной слоя адсорбента Z , см в сорбционной колонне и временем t , мин его действия до проскока ионов цветных металлов. Графоаналитическим способом рассчитаны константа скорости переноса металлов из жидкой фазы в твердую K_a . Значения

Значения суммарной практической и теоретической сорбционной емкости КУ-2-8 в Na- и H-форме

№ п/п	Q, мл/мин	Z, см	SE сумм практ., мг-экв/г		SE сумм теор., мг-экв/г	
			Na-форма	H-форма	Na-форма	H-форма
1	1	10 см	3.19	3.19	3.52	3.42
		20 см	3.22	3.15	3.39	3.39
		30 см	3.32	3.03	3.53	3.04
2	3	10 см	3.22	3.00	3.63	3.23
		20 см	3.38	2.95	3.54	3.03
		30 см	3.24	2.67	3.37	2.77
3	5	10 см	3.62	3.23	3.80	3.44
		20 см	3.20	2.91	3.34	2.99
		30 см	3.27	2.69	3.40	2.69

константы скорости Ка уменьшаются по мере насыщения сорбционного слоя при всех изученных скоростях потока. Рассчитанные параметры позволяют произвести масштабирование колонны без дополнительного эксперимента.

В связи с тем, что селективность по ионам цветных металлов не наблюдается, целесообразно говорить о суммарной практической и теоретической сорбционной емкости. В табл. 1 представлены значения суммарной практической и теоретической сорбционной емкости катионита КУ-2-8 в Na- и H-форме в зависимости от высоты слоя сорбента и скорости потока раствора. Скорость пропускания раствора 5 мл/мин является наиболее технологичной по сравнению с 1 и 3 мл/мин. С увеличением высоты слоя сорбента в водородной форме суммарная сорбционная емкость уменьшается, а в натриевой форме разброс значений суммарной сорбционной емкости незначителен. При сравнении полученных экспериментальных данных двух форм катионита, уже на этом этапе можно сделать вывод, что эффективность сорбции выше для натриевой формы.

В табл. 2 представлены значения усредненной максимальной сорбционной емкости катионита в натриевой и водородной форме по отдельным ионам – Cu, Ni, Co в зависимости от скорости потока и вне зависимости от высоты слоя сорбента. Усредненная максимальная сорбционная емкость

незначительно изменяется в ряду $Cu < Ni < Co$ как для натриевой, так и для водородной формы КУ-2-8. Установлено, что значения сорбционной емкости в натриевой форме выше, чем в водородной.

Таблица 2

Значения усредненной максимальной сорбционной емкости КУ-2-8 в Na- и H-форме

№ п/п	Q, мл/мин	Компонент	Средн. SE max, мг-экв/г	
			Na-форма	H-форма
1	1	Cu	1.011	0.919
		Ni	1.139	1.019
		Co	1.091	1.184
2	3	Cu	1.003	0.926
		Ni	1.132	0.940
		Co	1.139	1.069
3	5	Cu	1.095	0.868
		Ni	1.134	1.069
		Co	1.135	1.036

Таким образом, модели Адамса-Бохарта и Томаса для описания процессов сорбции меди, никеля и кобальта из смешанных растворов натриевой и водородной формой катионита целесообразно применять, если не требуется их разделение. Промышленный сульфокатионит КУ-2-8 в водородной и натриевой форме может быть использован для извлечения Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} из многокомпонентных растворов.

Литература

1. Самсонов Г. В., Никитин Н.И. Ионный обмен и иониты: сборник статей. – Л.: Наука, 1970. – 334 с.
2. Лебедев К. Б. Казанцев Е. И., Розманов В. М., Пахолков В. С., Чemezov В. А. Иониты в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
3. Makoskaya O.Yu., Kostromin K.S., Bryantseva N.I. Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V.969. – 6 p.
4. Taghreed Zewail, Nibal Yousef. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air

Referenses

1. Samsonov G. V., Nikitin N.I. *Ionnyi obmen i ionity* [Ion exchange and ion exchange resins]. Leningrad, Nauka Publ., 1970, 334 p.
2. Lebedev K. B. Kazantsev E. I., Rozmanov V. M., Pakholkov V. S., Chemezov V. A. *Ionity v tsvetnoy metallurgii* [Ion exchange resins in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975, 352 p.
3. Makoskaya O. Yu., Kostromin K. S., Bryantseva N. I. [Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges]. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2020, vol.969, 6 p.

- spouted bed // *Alexandria Engineering Journal*. – 2015. – Т.54, №1. – Pp.83-90.
5. Haydarov A.A., Kashkay Ch.M., Guliyeva A.A., Huseynova A.B., Aghayev A.N., Jafarov Z.R. Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailings by combined methods // *Azerbaijan chemical journal*. – 2016. – №3. – Pp.121-129.
6. 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.
7. El-Naggar M.R., El-Kamash A. M., Haneen Abdel Salam Ibrahim. 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. – V.47, №2. – Pp.77-93.
8. Белова Т.П., Ратчина Т.И., Ершова Л.С. Сорбционное извлечение никеля из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. – 2017. – №S32. – С.303-309.
9. 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.
10. Кумпаненко И. В., Иванова Н. А., Дюбанов М. В., Шаповалова О.В., Соловьянов А.А., Рошин А.В. Анализ выходных кривых динамического адсорбционного удаления загрязняющих веществ из воды // *Химическая физика*. – 2019. – Т.38, №3. – С.52-63.
4. 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.54, no.1, pp.83-90.
5. Haydarov A.A., Kashkay Ch.M., Guliyeva A.A., Huseynova A.B., Aghayev A.N., Jafarov Z.R. [Recovery of precious metals from Dashkesan mineral tailings by combined methods]. *Azerbaijan chemical journal*, 2016, no.3, pp.121-129.
6. Avfukova L.S., Belova T.P. *Sorbtsionnoe izvlechenie ionov tsvetnykh metallov iz mnogokomponentnykh rastvorov kationitom KU-2-8 i ego zarubezhnyimi analogami* [Sorption of non-ferrous metals ions recovery from multicomponent solutions by KU-2-8 cation exchanger and its foreign analogues]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya* [Advances in current natural sciences], 2021, no.6, pp.42-48.
7. El-Naggar M.R., El-Kamash A. M., Haneen Abdel Salam Ibrahim. [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, no.2, pp.77-93.
8. Belova T.P., Ratchina T.I., Ershova L.S. *Sorbtsionnoe izvlechenie nikelya iz produktivnykh rastvorov bakterial'no-khimicheskogo vyshchelachivaya kobal't-medno-nikelevykh rud* [Sorption nickel recovery from productive solutions of bacterial-chemical leaching of cobalt-copper-nickel ores]. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy byulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2017, no.S32, pp.303-309.
9. Belova T.P., Ershova L.S. *Sorbtsiya tsvetnykh metallov iz produktivnykh rastvorov BKhV kationitom KU-2-8* [Sorption of non-ferrous metals from productive bacterial-chemical leaching solutions by cation exchanger resin KU-2-8]. *Estestvennye i tekhnicheskie nauki* [Natural and technical sciences], 2018, no.4, (118), pp.98-102.
10. Kumpanenko I.V., Ivanova N.A., Dyubanov M.V., Skryl'nikov A.M., Kovaleva N.Y., Roshchin A.V. [Removal of mercury(II) from aqueous solutions via dynamic column adsorption]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol.13, no.3, pp.502-513.