



Краткие сообщения

УДК 669.054.8

Сорбционная очистка растворов медно-никелевого производства с использованием ионитов «Purolite»

Касиков А.Г.¹, Арешина Н.С.¹, Мальц И.Э.²,
Зинкевич Т.Р.², Михайленко М.А.³

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Апатиты

²ОАО «Кольская ГМК»

³Purolite International Limited.

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Исследована возможность извлечения цинка, меди и железа из технологических растворов медно-никелевого производства с использованием ряда ионитов, производимых компанией Purolite International Limited. Установлено, что высокоосновные аниониты PFA460/4783 и PFA600/4740 способны эффективно сорбировать цинк из некондиционных растворов газоочистки медно-никелевого производства. Для очистки растворов медного производства от катионов трехвалентного железа рекомендован хелатный комплексообразующий катионит S957. Показана перспективность применения сорбционного способа очистки для хлоридных никелевых растворов.

Ключевые слова: технологические растворы, иониты, цинк, медь, железо, сорбция

Methods of sorption using ionites produced by «Purolite International limited» as applied to recovering of zinc, copper and iron from technological solutions produced in copper- nickel production are studied. It is determined, that highbasic anionites PFA460/4783 and PFA600/4740 able to sorption of zinc from gas-purification solutions of copper- nickel production. Chelate complexing cationite S957 is recommended for the purpose of copper production solutions purification from trivalent iron ions. Future trends of application of sorptive method of purification of chloride nickel solutions are showed.

Keywords: technological solutions, ionites, zinc, copper, iron, sorption

Введение

Сорбционный способ очистки промышленных растворов в ряде случаев является наиболее технологически и экономически предпочтительным, в частности, при их значительных объемах и низких содержаниях целевых компонентов. Однако на комбинате «Североникель» применение сорбции в настоящее время ограничивается ее использованием для очистки некондиционных серноокислых растворов от цинка с помощью анионообменной смолы АМП [1]. Развитие синтеза новых ионообменных материалов, отличающихся высокой обменной емкостью и селективностью, делает целесообразным более широкое применение сорбции при

переработке растворов медно-никелевой технологии. В связи с этим в работе исследована возможность извлечения цинка, меди и железа из технологических растворов медно-никелевого производства с использованием ряда ионитов, производимых компанией Purolite International Limited.

Исследования проводили с использованием модельных растворов, содержащих заданные количества цветных металлов, а также реальных растворов комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК» - промывной серной кислоты сернокислотного отделения (ПК), фильтратов выщелачивания меди (МФ), электролитов медного цеха (МЭ) и растворов хлорирования никелевого файнштейна (ХР).

Для извлечения цинка из растворов ПК опробованы пористые и гелевые аниониты с различной основностью и функциональными группами: А100/2412, А500/4994, А501Р, А510, А530, PFA460/4783, PFA600/4740.

В статических условиях установлено, что наиболее эффективно применение гелевых высокоосновных анионитов PFA600/4740 и PFA460/4783, при этом рост содержания Cl^- способствует сорбции цинка на смоле (табл.1).

Таблица 1. Влияние содержания Cl^- на извлечение Zn из модельных и реальных растворов различной кислотности ($t=25^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ час, Т:Ж = 1:10, ионит PFA460/4783)

Введение Cl^- , г/л	Извлечение Zn, в %, из модельных растворов при CH_2SO_4 , г/л							Извлечение Zn, в %, из ПК при CH_2SO_4 , г/л*	
	100.0	200.0	300.0	400.0	500.0	600.0	700.0	406.0	642.2
0.0	7.7	15.4	17.3	30.8	49.2	69.6	83.85	74.3	78.1
18.0	84.8	87.0	88.5	92.4	93.5	92.4	93.8	95.9	94.0
36.0	96.8	96.0	96.0	95.6	93.9	94.2	94.6	97.3	97.1

*- содержание Cl^- в реальных растворах составляло 0.4-0.8 г/л.

Полученные данные свидетельствуют о том, что, влияние концентрации серной кислоты на извлечение цинка наиболее заметно при низких содержаниях Cl^- , в то время как дополнительное введение хлора делает эту зависимость незначительной. Это очень важно при переработке данного вида растворов, отличающихся широким диапазоном возможных концентраций H_2SO_4 .

Повышение температуры позволяет интенсифицировать процесс сорбции (табл.2), что также является положительным фактором, так как технологические растворы имеют исходную температуру не менее 50°C . Десорбция водой позволила извлечь в элюат 74-99% цинка, экспериментально подтверждена также возможность регенерации анионита и его использования в течение длительного времени.

Таблица 2. Влияние температуры на кинетику извлечения Zn раствора ПК ионитом PFA460/4783 ($\text{CH}_2\text{SO}_4 = 642.2$ г/л, $\text{CCl}^- = 18$ г/л, Т:Ж = 1:10)

Температура, $^\circ\text{C}$	Извлечение Zn, в % при продолжительности сорбции, мин							
	15	30	45	60	90	120	180	300
25 ± 1	59.4	64.8	73.2	78.1	85.7	91.5	94.8	94.2
50 ± 1	83.2	89.0	88.4	91.9	94.7	96.2	98.4	97.9

Изучение распределения примесных элементов в процессе сорбции показало, что попутно с цинком сорбируется до 10% меди. Извлекается также до 10-15%

селена, что позволяет несколько снизить концентрацию в растворах этого крайне нежелательного для технологии меди элемента.

Исследована возможность попутного концентрирования осмия, содержащего в растворах газоочистки, и установлено, что аниониты PFA460/4783 и PFA600/4740 также способны извлекать до 80-90% этого элемента из хлоридсодержащих растворов ПК в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 и примесей цветных металлов. В элюатах осмий не обнаружен, то есть сорбция протекает необратимо, поэтому очевидны перспективы получения кондиционных осмиевых концентратов при длительном использовании смолы в технологии. Переработку осмийсодержащих концентратов можно осуществлять с получением осмиевых солей по технологиям, реализованным на комбинате «Североникель» ранее [2,3].

Укрупненные лабораторные испытания подтвердили перспективность применения ионитов PFA460/4783 и PFA600/4740 для цинкоочистки промывной серной кислоты медно-никелевого производства (табл.3).

Таблица 3. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции цинка из растворов ПК с корректировкой содержания Cl^- ($t = 25 \pm 1$ °C, $CCl^- = 36$ г/л, Т:Ж = 1:10)

Исходный раствор	Извлечение цинка, %					
	PFA600/4740			PFA460/4783		
	1 час	3 час	5 час	1 час	3 час	5 час
ПК медного производства (С $H_2SO_4 = 406.0$ г/л)	93.1	96.2	97.8	95.6	97.0	96.9
ПК медного и никелевого Производства (С $H_2SO_4 = 642.2$ г/л)	86.7	92.8	96.2	91.9	94.7	96.2

Для очистки растворов медного производства от катионов трехвалентного железа, отрицательно влияющих на осаждение меди и выход по току в процессе электроэкстракции, в статических условиях опробованы иониты D5140 и S957. Результаты экспериментов показали эффективность очистки от трехвалентного железа фильтратов выщелачивания меди и электролитов медного цеха с помощью хелатного комплексобразующего катионита S957 (табл. 4,5).

Таблица 4. Сравнительные испытания по сорбции Fe^{3+} из модельного сернокислого раствора ($CH_2SO_4 = 130.0$ г/л; $C_{Fe} = 1.15$ г/л, $t = 20$ °C)

Продолжительность, мин.	Изменение концентрации Fe во времени			
	S957		D5140	
	Т:Ж		Т:Ж	
	1:10	1:25	1:10	1:25
15	0.36	0.75	0.61	0.98
20	0.17	-	0.61	-
30	<0.1	0.69	0.61	0.89
60	<0.01	0.52	0.61	0.80
120	<0.01	0.44	-	0.73
180	<0.01	0.36	-	0.67

Остаточное содержание железа в растворах соответствовало содержанию его в форме двухвалентного, таким образом, Fe^{3+} сорбировалось практически количественно. Анализ содержания основных примесей позволил сделать вывод, что

исследуемый сорбент очищает растворы и от других трехвалентных примесей, в частности, сурьмы, извлечение которой составило 60-75%. Сорбция цинка, свинца и мышьяка была незначительна или отсутствовала.

Таблица 5. Результаты укрупненных лабораторных испытаний сорбции железа из растворов медного производства ($t = 50 \pm 1$ °С, Т:Ж = 1:10, $\tau = 3$ час)

Исходный раствор	МЭ, СFe =1.46 г/л	МЭ, СFe =1.46 г/л	МФ, СFe =0.67 г/л
Остаточное содержание железа, г/л	0.37	0.31	0.37
Извлечение железа, %	75.2	78.8	44.8

Для удаления железа из фазы сорбента использовали концентрированную соляную кислоту. Повторное использование сорбента после регенерации показало возможность многократного использования данного ионита.

Лабораторные испытания в динамическом режиме подтвердили перспективность использованная катионита S957 для очистки растворов от железа, а также возможность извлечения до 75% сурьмы. Емкость смолы по железу в условиях экспериментов достигала 10 г/л, однако вопрос предельной сорбционной емкости требует дополнительного изучения. Пропускание через один объем регенерируемой смолы одного объема солянокислого раствора позволило извлечь в элюат 79 %, а при объеме, в два раза превышающем объем смолы, извлечение железа составило 92 %.

Иониты Purolite были также опробованы для извлечения меди из растворов хлорирования никелевого фанштейна, что позволило сделать вывод о возможности глубокого извлечения цинка и хлорокомплексов меди из данных растворов сорбционным способом (табл.6).

Таблица 6. Сравнительные испытания по сорбции цинка и меди из модельного раствора хлорирования (Т:Ж = 1:10, $CCu = 1.25$ г/л, $CZn = 12.0$ мг/л)

	РХ, содержащий окисленные формы меди		РХ, содержащий восстановленные формы меди	
	Извлечение Zn,%	Извлечение Cu,%	Извлечение Zn,%	Извлечение Cu,%
A100/2412	≥ 95.8	0	96.7	65.6
A500/4994	> 98.3	0	79.2	71.0
A501P	> 98.3	0	> 98.3	68.0
A510	> 98.3	0	> 98.3	69.6
A530	> 98.3	47.2	~ 98.3	79.6
PFA460/4783	> 98.3	70.4	> 98.3	72.0

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность применения ионитов Purolite в зависимости от постановки технологической задачи для переработки ряда технологических растворов комбината «Североникель» ОАО «Кольская ГМК». Высокая степень извлечения целевых элементов, преимущества сорбционного способа, как сравнительно малозатратного и простого в аппаратном оформлении, позволяют ожидать расширения областей применения методов сорбции в медно-никелевой технологии.

Список литературы

1. Алексеева Р.К., Хатеева Т.Г. Утилизация промывной серной кислоты сернокислотного цеха комбината «Североникель» // Цветные металлы: 1972. №12. С.61-62.
2. Патент 2044084 РФ 6С 22В 11/00. Способ переработки осмийсодержащих продуктов / Грейвер Т.Н., Кассациер Э.Л., Вергизова Т.В. и др. Комбинат «Североникель» Российского государственного концерна по производству цветных и драгоценных металлов «Норильский никель». – № 93029490/02; Оpubл. 20.09.95, Бюл. № 26.
3. Патент №2131939 РФ, 6 С 22 В 11/00, 3/24 Способ извлечения осмия из ионообменной смолы/ Касиков А.Г., Арешина Н.С., Громов П.Б.- № 98111992/02; Оpubл. 20.06.00, Бюл. №17.

Касиков Александр Георгиевич - к.х.н., зав. сектором гидрометаллургии института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

Арешина Наталья Станиславовна - к.т.н., ст. научный сотрудник института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

Мальц Ирина Эдуардовна - начальник гидрометаллургического отдела ОАО «Кольская ГМК», Мончегорск

Зинкевич Татьяна Роальдовна - инженер ОАО «Кольская ГМК», Мончегорск

Михайленко Михаил Анатольевич - к.х.н., Представитель компании по научным и техническим вопросам Purolite International Limited, Москва

Kasikov Aleksandr G. - Ph.D. (Chem.), Leader of the sector of hydrometallurgy of cobalt, nickel and noble metals, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity

Areshina Natalja S. - Ph.D.(Eng.), Senior researcher, Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of Russian Academy of Sciences, Apatity

Malts Irina E. - Head of hydrometallurgical department of KOLA MMC JSC, Monchegorsk

Zinkevich Tatyana R. - Engineer of KOLA MMC JSC, Monchegorsk

Mikhaylenko Michael A. - Ph.D (Chem.), Representative of company on scientific and technical questions, Purolite International Limited, Moscow

УДК 544

Обесцвечивание соргового сахарного сиропа активными углями

Орос Г.Ю., Селеменев В.Ф., Крисилова Е.В., Корнеева Р.Н.,
Бунеева Н.М., Лукин А.Н., Зародин Г.С., Киселев Ю.И.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 20.04.2010 г.

Аннотация

Изучено поглощение окрашенных веществ сахаросодержащих растворов сорго. Применяли активированные угли различных марок и производителей. Определено количество угля, необходимое для обесцвечивания раствора. Показано, что наибольшей эффективностью при обесцвечивании обладает уголь Carbon GX-100.

Ключевые слова: активированный уголь, обесцвечивание, сахароза, фруктоза, глюкоза, сорго, фотокolorиметрия.