

УДК 544.723

DOI 10.26456/vtchem2021.1.6

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И МЕДИ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНЫМИ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Л.С. Авфукова

Научно-исследовательский геотехнологический центр
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Петропавловск-Камчатский

Статья посвящена одному из современных методов и технологий извлечения никеля, кобальта и меди из многокомпонентных растворов – сорбционный метод. В качестве сорбентов выступают ионообменная смола КУ-2-8 и хелатообразующие смолы. Рассмотрен один из методов удаления веществ, сопутствующих, мешающих извлечению ценных компонентов, одним из которых является железо.

Ключевые слова: катионит, многокомпонентные растворы, примеси, сорбция, хелатообразующие смолы, цветные металлы.

В настоящей обзорной статье обсуждаются исследования по извлечению никеля, кобальта и меди из многокомпонентных растворов сорбционным методом с использованием катионообменных, сильнокислотных смол, содержащих сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$, – универсальный катионит КУ-2-8, а также ионообменные хелатообразующие смолы.

Хелатообразующие смолы образуют с катионами металлов устойчивые внутрикомплексные соединения или так называемые клешневидные комплексные соединения. Эти соединения образуются при взаимодействии ионов металлов с полидентатными, то есть имеющими несколько донорных центров лигандами.

Хелатообразующие смолы характеризуются достаточно широкой областью рН сорбции, высокой емкостью и хорошими кинетическими свойствами. В аналитической химии их используют для разделения, концентрирования и при определении микрокомпонентов в различных объектах.

В обзорной статье описана кинетика и важность загрязняющих веществ, которые снижают эффективность смолы. Выбор лучшей смолы зависит от металла, который требуется извлечь, а также от металлов, присутствующих в растворе.

Многие примеси, такие как железо, алюминий и магний, входят в состав никелевых, медных руд и попутно выщелачиваются в продуктивный раствор с ценными компонентами. В гидрометаллургическом процессе необходим этап очистки после процесса выщелачивания из-за присутствия этих примесей.

Одним из известных способов удаления трехвалентного железа является метод осаждения. Как правило, осаждение трехвалентного железа из кислого продуктивного раствора производится путем нейтрализации раствора различными доступными и недорогими, нейтрализующими свободную кислоту материалами, такими как известняк или гашеная известь в виде известкового молока. Нейтрализация до $pH=5.0$ приводит к гидролизу трехвалентного железа и его осаждению в виде гидроксида $Fe(OH)_3$ [1].

В литературе уделяется большое внимание вопросам извлечения никеля, кобальта и меди из многокомпонентных растворов, а также методам удаления сопутствующих, мешающих примесей.

Экспериментально изучен способ извлечения никеля из кислотных растворов выщелачивания с использованием селективного метода очистки от железа. Железо удаляли из растворов с использованием карбоната кальция, который является лучшим реагентом для осаждения. В процессе осаждения добавление карбоната аммония и карбоната натрия приводило к большим потерям никеля, чем при добавлении карбоната кальция. Некоторые карбонат-ионы высвобождаются в виде углекислого газа, когда другая часть создает буферный эффект. В результате чего кислотность раствора понижается, а железо осаждается. Также авторы провели оценку комплексообразования $Ni(II)$ с диметилглиоксимом, для получения высокодоходного комплекса, остающегося после стадии осаждения железа. Seda Çetintaş и др. пришли к выводу, что оптимальное значение pH для осаждения железа 3.0–4.0, так как при таком значении pH будут наблюдаться наименьшие потери никеля. Оптимальная температура составляет около $25^{\circ}C$ [2].

В работе [3] представлены исследования, в которых была получена адаптированная группа бактерий для проведения бактериального выщелачивания цветных металлов. За 300 суток бактериального выщелачивания извлечение никеля в раствор составило – 65%, меди – 30%. Помимо основных элементов в растворе содержится железо (III), железо (II). Его осаждали карбонатом кальция (16 г/л). Все растворенное железо выпадает в осадок при достижении $pH=3.0$, при этом вся основная масса цветных металлов остается в растворе. Медь и никель из очищенных растворов осаждали карбонатом натрия, оксидом магния, оксидом кальция, сульфидом натрия. Был получен 20%-й никелевый концентрат.

Кобальт-медно-никелевые руды месторождения Шануч (Камчатка) характеризуются очень высоким средним содержанием никеля – до 4.96–5.5%. На протяжении долгого времени, в НИГТЦ ДВО РАН проводятся исследования на укрупненной лабораторной установке чанового бактериально-химического выщелачивания (БХВ) руды месторождения Шануч. В результате лабораторных исследований получены высококонцентрированные продуктивные растворы, которые содержат ионы железа (III), железа (II) и магния, помимо основных ионов цветных металлов никеля (II), кобальта (II) и меди (II). Проводятся комплексные исследования по извлечению ценных компонентов из продуктивных растворов. Остро стоит вопрос об отделении железа от никеля, кобальта и меди. Содержание железа превышает содержание никеля в растворе в 2–3 раза. В ряду работ было показано, что оптимальное значение pH для осаждения железа не более 4.0, так как при таком значении будут наблюдаться наименьшие потери ценных компонентов с осадком основных солей железа [4, 5].

На первом этапе необходимо перевести все имеющееся железо в трехвалентное состояние. Этого можно добиться или химическим или бактериально-химическим способом. Произвести нейтрализацию свободной кислоты доступными и недорогими материалами для осаждения железа из кислого продуктивного раствора. Одним из недорогих, общепринятым реагентом для осаждения является карбонат кальция. В работах [5, 6] предложена технологическая схема осаждения железа карбонатом кальция. В результате применения этой технологической схемы получены растворы, содержащие 68.0% никеля, 64.5% кобальта от исходного содержания, медь на 99.4% и железо на 84.5% уходит в осадок. Растворы могут подлежать дальнейшему концентрированию с использованием таких известных методов как сорбция или экстракция, а также полученный осадок может быть направлен в отвал после последующей промывки.

В печати обсуждаются различные методы переработки многокомпонентных растворов, такие как сорбционный, экстракционный, метод осаждения и др. Процесс сорбции широко применим для очистки растворов от примесей, выделения ценных компонентов, разделения близких по свойствам металлов.

В работе [7] рассмотрен сорбционный метод извлечения никеля из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания с использованием универсального катионита КУ-2-8. Был проведен эксперимент с использованием ступенчатой сорбции. Процесс сорбции проводили в статических условиях, соотношение фаз составило Т:Ж=1:10. Осажденное железо карбонатом кальция от раствора не отделяли. Продуктивный раствор представлял собой суспензию. Время контакта сорбента и продуктивного раствора составило 1 час. После чего сорбент отделяли от суспензии и помещали новую порцию

сорбента. Всего проведено 3 цикла сорбции. За 3 цикла сорбции извлекается до 90% никеля Na-формой КУ-2-8. Высокий показатель процента извлечения указывает на то, что предпочтительнее использовать катионит в натриевой форме, по сравнению с водородной формой, которой извлекается до 82.5% никеля. В статических условиях за 5 циклов сорбции извлекается до 97.3% ценных компонентов натриевой формой ионообменной смолы КУ-2-8 и до 95.6% водородной формой [8].

Авторами исследована эффективность сорбционного извлечения меди, никеля и цинка из сильно минерализованных сточных вод и промывных вод катионообменной смолой КУ-2-8 в H^+ -форме в динамических условиях. Изучены процессы регенерации катионита от ионов меди, цинка и никеля с помощью 5, 8, 10%-ми растворами серной кислоты. Степень десорбции в среднем достигла почти 100%. Установлено, что сорбция металлов катионитом происходит эффективно, и селективность этого катионита практически одинакова для этих металлов [9].

Хелатообразующие смолы более селективны в отношении некоторых металлов, что делает их более эффективными, чем катионные смолы. Основным преимуществом использования хелатообразующих смол является селективное извлечение металлов из раствора с присутствием множества других металлов.

Применение ионообменной технологии извлечения никеля и кобальта из многокомпонентного сульфатного раствора биовыщелачивания рассмотрено в работе [10]. В роли ионообменных хелатообразующих смол выступили: Dowex M4195 (функциональность биспиколиламина), Dowex XUS43605 (функциональность гидроксипропилполиоламина) и Amberlite IRC748 (функциональность IDA). Dowex M4195 обладает самой высокой селективностью по отношению к никелю и кобальту по сравнению с другими растворенными металлами (железом, цинком, марганцем и алюминием) при всех исследованных значениях pH (2.0–4.0). Эта смола менее селективна по отношению к ионам железа по сравнению со смолами типа IDA. Были рассмотрены такие параметры как pH раствора, скорость потока и температура. При скорости потока 5 BV/h и pH исходного раствора = 4.0, повышение температуры от 25 до 60°C привело к увеличению содержания никеля в смоле на 105% при проскоке никеля в 1%.

В работе Баскова Д.Б. и др. рассмотрен способ извлечения никеля из никельсодержащих продуктивных растворов серноокислотного подземного или кучного выщелачивания. Сорбцию никеля проводили на катионообменной смоле хелатного типа с функциональной группой бис (2-передииметил) amino. После процесса сорбции проводили десорбцию никеля. Изначально, из полученного десорбата, авторы

осуществляли извлечение Fe (III) путем сорбции на анионитной смоле АВ-17-8 в SO_4^{2-} -форме при $\text{pH}=1.6\text{--}2.4$. Далее десорбат подвергался дальнейшей переработке [11].

В работе Орлова и Баскова рассмотрен способ извлечения никеля из продуктивного раствора окисленных никелевых руд железистого и магниального типов, который получен методом кучного выщелачивания. Раствор после выщелачивания содержит никель, кобальт, железо, магний, марганец и сопутствующие примеси. Для извлечения никеля использовался ионит хелатного типа – Dowex M4195. Сорбция на ионитной смоле хелатного типа позволяет селективно сорбировать никель и очищать его от магния, марганца и частично железа. Десорбат, по отношению к исходному продуктивному раствору содержит до 60 г/л никеля и 5–6 г/л железа. После гидролитической очистки от железа, он поступает на переработку с получением катодного никеля методом электровиннинга или кондиционного сульфата никеля [12].

В статье Zainol и Nicol были исследованы пять различных хелатообразующих смол с функциональной группой иминодиацетата: Amberlite IRC 748, Lewatit TP 207, Lewatit TP 208, Purolite S 930 и Lewatit TP 207 Monoplus для извлечения Ni (II) из хвостов выщелачивания никелевого латерита. Согласно полученным результатам по сорбции пяти видов смол, не были одинаковыми несмотря на то, что все они имели одинаковую функциональную группу. Lewatit TP 207 MonoPlus показала лучшие результаты по адсорбции ионов Ni (II) [13].

Авторами [14] были проведены экспериментальные исследования на предмет адсорбционных свойств по отношению к Ni, Co, Mn и Mg из водного раствора хелатообразующей смолой Amberlite IRC 748. Эксперименты проводились путем периодической адсорбции путем изменения объема смолы при трех различных значениях pH. Было выявлено, что количество металлов, адсорбированных смолой, увеличивается с увеличением pH. Смола проявляла высокую селективность по отношению к никелю ($K = 58.000$) и кобальту ($K = 16.800$), которые можно легко отделить от магния и марганца при $\text{pH}=4.0$ и 5.0 . Полученные значения константы равновесия K (л/моль) соответствовали ожидаемому порядку селективности этой смолы: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Mg}$.

В исследованиях Mendes и Martins наблюдается сравнение трех смол с группой иминодиацетата (Amberlite IRC 748, Ionac SR-5 и Purolite S 930) и с группой бис-пиколиламина (Dowex M4195) для изучения извлечения Ni (II) и Co (II) из синтетического раствора (процессов кислотного выщелачивания под высоким давлением) HPAL. В растворе также присутствовали Al (III), Mg (II), Cu (II) и Zn (II). Сорбция никеля и кобальта изучалась в соответствии с некоторыми

экспериментальными параметрами, такими как время, начальная концентрация металлов, отношение концентрации Ni/Co и pH водного раствора. Результаты показывают, что все смолы обладают высокой селективностью по отношению к никелю. Dowex M4195 показал наилучшие результаты по сорбции никеля и кобальта, чем иминодиацетатные смолы при всех изученных значениях pH, а также при более низком pH=1.0 [15].

Заключение

Существует множество различных способов извлечения никеля, кобальта, меди из растворов различного состава. Одним из важнейших и перспективных методов разделения и концентрирования остается метод сорбции. Он имеет ряд преимуществ перед другими методами, это высокая эффективность, доступность и дешевизна сырья. Рассмотрены сильноосновная универсальная катионообменная смола КУ-2-8 и ионообменные хелатообразующие смолы: Dowex M4195, DOW XUS43605, Purolite S 930, Amberlite IRC 748, Lewatit TP 207, Lewatit TP 208, Lewatit TP 207 Monoplus, Ionac SR-5. По полученным литературным данным видно, что ионообменные смолы обладают высокой селективностью по отношению к ионам никеля, кобальта, меди. Таким образом, использование ионообменных смол для извлечения металлов имеет большое преимущество.

В результате проведенных исследований показано, что степень извлечения катионов металлов зависит от времени контактирования сорбента с раствором, концентрации ионов и pH среды.

Уделено внимание этапу очистки многокомпонентных растворов от примесей после процесса выщелачивания. Рассмотрен метод осаждения железа, путем нейтрализации раствора различными доступными и недорогими, нейтрализующими свободную кислоту материалами. В качестве осадителя был рассмотрен карбонат кальция. Авторы пришли к выводу, что он является лучшим реагентом для осаждения, т.к. потери никеля минимальны.

Также авторы, в ряду проведенных экспериментов, пришли к выводу, что все растворенное железо выпадает в осадок при достижении pH=3.0. При этом вся основная масса цветных металлов остается в растворе.

Список литературы

1. Inamuddin ML. Ion exchange technology I, Springer, 1st edition, 2012. V. 10. Springer, NewYork.
2. Seda Çetintaş, Deniz Bingöl. Selective nickel recovery from iron-rich solutions. // Department of Chemistry, Kocaeli University, Kocaeli, Turkey.

- Article in Separation Science and Technology, October 2017. Separation science and technology 2018, V. 53, No. 3. P. 559–566.
3. Селезнев А.Н., Баликов С.В., Емельянов Ю.Е., Шкетова Л.Е., Копылова Н.В. Оценка возможности извлечения меди и никеля из сульфидных продуктов методом кучного бактериального выщелачивания // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов. Иркутск, 24–25 апреля 2014 г. Изд-во: ИрГТУ, 2014. 295 с.
 4. Белова Т.П., Ершова Л.С. К вопросу о переработке продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // «Актуальные вопросы науки». М.: ЗАО Горная книга. 2017. С. 177–179.
 5. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Гидролитическое осаждение железа из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд. // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). Отдельный выпуск «Камчатка-5». М.: ЗАО Горная книга. 2017. С. 216–221.
 6. Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И. Осаждение железа из продуктивных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд с использованием карбоната кальция. // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). Отдельный выпуск «Камчатка-5». М.: ЗАО Горная книга. 2017. С. 210–215.
 7. 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.
 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 (Научно-технический журнал). Отдельный выпуск «Камчатка». М.: ЗАО Горная книга, 2017. № S32. С. 303–309.
 9. Koliehova A., Trokhymenko H., Magas N. Extraction of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} cations from industrial wastewater by ionite KU-2-8. // Ecology and environmental technology, 2019. № 5/3(49). P. 22–27.
 10. Liebenberg C.J., Dorfling C., Bradshaw S.M., Akdogan G.A., Eksteen J.J. The recovery of nickel and cobalt from a sulphate bioleach solution using Dow M4195. // The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference 2013. P. 269–282.
 11. Басков Д. Б., Орлов С. Л., Громов Е. В. Способ извлечения никеля из никельсодержащих продуктивных растворов сернокислотного подземного или кучного выщелачивания. Опубликовано: 10.11.2011 Бюл. № 31.
 12. Орлов С. Л., Басков Д. Б. Способ извлечения никеля из окисленных никелевых руд. Опубликовано: 27.09.2011 Бюл. № 27.

13. Zainol Z., Nicol M.J. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings. // Hydrometallurgy. 2009. V. 96, P. 283–287.
14. Zainol Z., Nicol M.J. Ion-exchange equilibria of Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Mg²⁺ with iminodiacetic acid chelating resin Amberlite IRC 748. // Hydrometallurgy. 2009. V. 99, P. 175–180.
15. Mendes F.D., Martins A.H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. // International Journal of Mineral Processing. 2004. 74(1). P. 359-371.

Об авторах:

АВФУКОВА Людмила Сергеевна – младший научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, *e-mail*: ludmila-ershova93@mail.ru

THE STUDY OF SORPTION OF NICKEL, COBALT, COPPER IONS RECOVERY FROM MULTICOMPONENT SOLUTIONS BY VARIOUS ION EXCHANGE RESINS

L.S. Avfukova

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky

The paper considers one of the modern methods and technologies of nickel, cobalt and copper recovery from multicomponent solutions; that is a sorption method. KU-2-8 ion exchange resin and chelating resins are present as sorbents. One of the method of substances which prevent removing valuable components is discussed. One of such substance is considered to be iron.

Key words: *cation exchange resin, multicomponent solutions, admixtures, sorption, chelating resins, non-ferrous metals.*