

УДК 669.334:669.24

Сорбция цветных металлов из пульпы хелатонами

Д.В. Кузьмин*, В.И. Кузьмин

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

Received 07.11.2013, received in revised form 20.01.2013, accepted 06.02.2013

Рассмотрена возможность сорбционного извлечения никеля и меди из пульпы после гидрохлорирования бедной сульфидной руды Кингашского месторождения (Россия). В качестве сорбента использовали хелатоны АНКБ-1 и Пьюролайт 930. Предварительно пульпу нейтрализовали до $pH \approx 2,6-2,7$ для гидролитического осаждения железа(3+). Показано, что оба сорбента эффективно извлекают медь и никель из слабокислых растворов. Магний, выщелачивающийся из серпентина при гидрохлорировании, не мешает извлечению. На модельных растворах для извлечения меди и никеля достаточно 3 ч контактирования сорбента с растворами. При переходе к пульпам скорость сорбции существенно снижается, что связано с влиянием кремниевой кислоты, которая в заметном количестве выщелачивается в раствор. Для повышения скорости извлечения предложено процесс проводить при нагревании до 55 °С. АНКБ-1 оказался механически непрочным и малоприспособленным для извлечения из пульпы. Потери Пьюролайт 930 за счет истирания составили 0,019 %/ч.

Ключевые слова: сорбция, хелатоны, пульпа, никель, медь.

Введение

Для извлечения и очистки никеля и меди из технологических растворов широко используется экстракция и сорбция. Экстракционный процесс имеет ряд преимуществ перед сорбцией – высокая скорость процесса, возможность создания многоступенчатых противоточных процессов с высокой производительностью и др. В то же время при применении экстракции нередко труднорешаемой проблемой становится образование стойких эмульсий при переработке растворов кислотного выщелачивания силикатных руд, в частности латеритных руд, серпентинитов и др. Кроме того, экстракция практически не пригодна для извлечения металлов непосредственно из труднофильтруемых пульп, тогда как сорбция все более широко используется для этой цели. Проблема селективного извлечения никеля и меди из пульп, в частности, могла

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: kuzmin-dv@mail.ru

бы существенно упростить переработку труднообогатимых руд Кингашского месторождения никеля методом гидрохлорирования [1].

Кингашские руды представлены серпентинитами с вкрапленными сульфидами никеля (пентландит) и меди (халькопирит). При гидрохлорировании сульфиды окисляются с переходом никеля и меди в раствор. Одновременно раствор подкисляется за счет образующихся соляной и серной кислот. Нестойкий серпентинит частично разлагается с образованием солей магния и кремниевой кислоты, которая, образуя полимерные формы, золи и со временем гели, существенно осложняет дальнейшую переработку пульпы.

Для решения этой проблемы весьма перспективным представляется сорбция металлов из пульпы хелатонами (амфолитами). Этот класс сорбентов хорошо извлекает медь в области pH растворов выше 2, никель и кобальт – 3-4. Извлечению не мешают большие количества щелочных и щелочно-земельных металлов.

В работе [2] проведены сравнительные исследования сорбции никеля и кобальта хелатонами Dowex M4195, Amberlite IRC748, IONAC SR-5 и Purolite S930 из модельных растворов кислотного выщелачивания. Показано, что все иониты пригодны для извлечения никеля и кобальта из слабокислых растворов. Из этих сорбентов наибольшие показатели извлечения получены для Dowex M4195. Необходимо отметить, что данный факт не свидетельствует о преимуществе Dowex M4195 по сравнению с другими ионитами, поскольку не менее важными параметрами являются селективность и эффективность кислотной десорбции. Последний параметр напрямую связан с сорбцией: чем больше глубина извлечения на стадии сорбции, тем более затруднителен процесс регенерации ионита при десорбции.

В работе [3] исследовано извлечение никеля и кобальта из растворов биовыщелачивания латеритных никелевых руд сорбентами Purolite S930 и S950 с иминодиуксусной и аминоксидной кислотными функциональными группами. Показано, что сорбенты извлекают металлы из слабокислых сред, а десорбция достигается обработкой ионитов кислыми растворами. Адсорбции катионов никеля и кобальта Purolite S950 находятся в хорошем согласии с моделями изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

Этот тип сорбента еще более эффективно извлекает медь из растворов [4], что позволило авторам работы рекомендовать его для очистки сбросных вод.

В работе [5] показана возможность использования хелатона S930 для извлечения никеля и кобальта из пульпы после кислотного выщелачивания латеритных никелевых руд. Извлечению мешают катионы Fe(2+), Fe(3+), Cr(3+) и Al(3+). В этой связи их предварительно гидролизуют подщелачиванием растворов до pH = 4,3-4,7.

В настоящей статье представлены результаты исследований по извлечению никеля и меди из пульпы гидрохлорирования кингашской руды хелатонами АНКБ-1 и Purolite S930.

Материалы и методы

В работе применяли минеральные кислоты, щелочи и их соли квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.», а также сорбенты хелатона АНКБ-1 и S930 (Пьюролайт).

В исследованиях использовали руду Кингашского медно-никелевого месторождения (Красноярский край), предварительно измельченную до крупности 74 мкм. Состав руды по основным компонентам приведен ниже. Общее количество сульфидов в кингашской руде не-

высоко и в среднем составляет от 2 до 4 % при доле в них сульфидов меди (халькопирит) и никеля (пентландит) около 60 % и 40 % пирротина. Основу руд составляет серпентин (до 75 %).

Химический состав пробы руд Кингашской группы месторождений

Компонент	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Co	Ni	Cu	S
Содержание, %	37,4	2,77	41,6	0,95	11,9	0,017	0,59	0,27	1,0

Руду вскрывали методом гидрохлорирования [1]. После проведения процесса вскрытия из пульпы удаляли избыток хлора продувкой воздухом.

Сорбцию цветных металлов из пульпы проводили в статических условиях путем механического перемешивания с сорбентом при температуре 20 ± 2 °С. Время перемешивания 3 ч. При оценке влияния pH раствора на извлечение металлов частично ионы водорода в сорбенте замещали на катионы натрия путем контактирования ионита с раствором, содержащим различные количества гидроокиси натрия. Затем сорбент использовали для извлечения меди и никеля.

После установления равновесия ионит отделяли от пульпы с помощью сита с размером ячейки 0,5 мм, измеряли pH, а затем анализировали раствор на медь и никель.

Для оценки концентрации металлов в фазе ионита катионы десорбировали трехкратной обработкой сорбента раствором 2 М серной кислоты.

Содержание металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Analyst 400 (Perkin Elmer), общий анализ растворов, в том числе и на МПП, выполняли спектрометром ICP-MS 7500C (Agilent).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости концентрации меди и никеля в растворе от времени сорбции амфолитом АНКБ-1. Металлы извлекали при pH около 3 при Т:Ж = 1:5 из модельного раствора, состава: CaCl₂ – 160 г/л, MgCl₂ – 35 г/л, NaCl – 100 г/л, KCl – 25 г/л, Cu²⁺ – 0,3 г/л, Ni²⁺ – 0,625 г/л. Как видно из полученных результатов, большой избыток щелочных и щелочно-земельных элементов совершенно не мешает извлечению никеля и меди этим типом сорбентов. Глубина извлечения металлов составляет за 1 ч более 98 %.

Несмотря на неплохие показатели процессов сорбции-десорбции из растворов одним из недостатков сорбента АНКБ-1 является то, что он не предназначен для работы в пульпах. Дальнейшими исследованиями показано, что при извлечении металлов из пульп происходит сильное истирание сорбента, что приводит, во-первых, к большим потерям самого сорбента, а во-вторых, к потерям цветных металлов с мелкими фракциями ионита. В этой связи исследована возможность извлечения меди и никеля из растворов гидрохлорирования хелатонам Purolait S 930, который был специально разработан фирмой Purolait для работы с пульпами.

Сорбент Purolait S 930 обладает повышенной механической прочностью и легко отделяется от пульпы на сетке с размерами ячеек <1 мм. Плотность влажного сорбента составляет 0,74 кг/л, набухаемость (влагоемкость) 45 %.

Исследуемый хелатон проявляет типичные катионообменные свойства и реагирует с растворами гидроксида натрия, поглощая до 2,9 моль-экв/л катионов натрия. Емкость ионита по никелю и меди с погрешностью около 5 % составила: никель – 0,95 моль/л (56 г/л); медь – 1,05 моль/л (67 г/л). Никель и медь сорбировали натриевой формой ионита по обменной реакции.

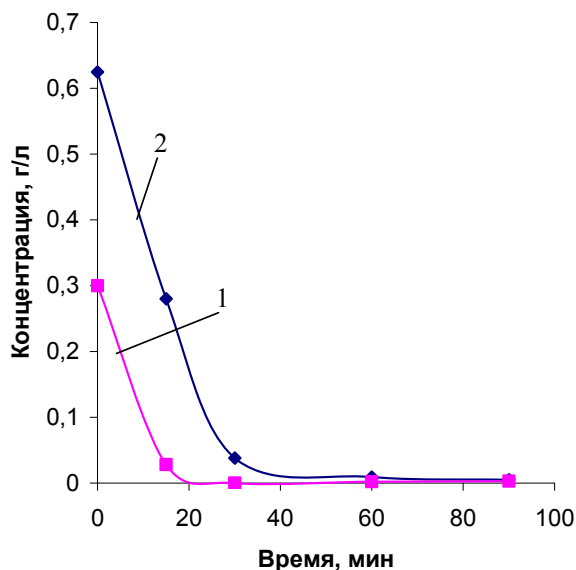


Рис. 1. Зависимость концентрации меди (1) и никеля (2) в растворе от времени сорбции амфолитом АНКБ-1

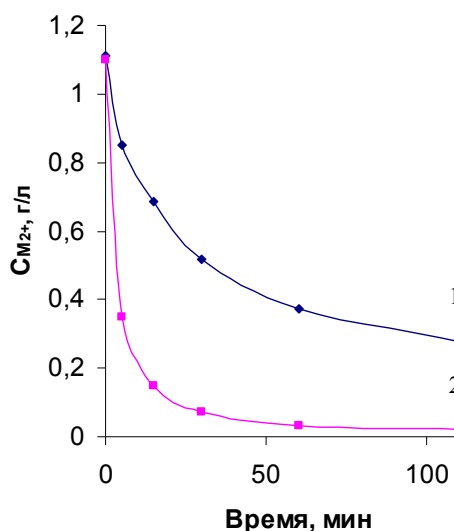


Рис. 2. Извлечение никеля (1) и меди (2) от времени из 4М раствора хлорида натрия: рН = 1,69-1,75; ж: $v_{\text{сорб.}}$ = 5:1; T = 20 °С

Поскольку размеры зерен сорбента достаточно велики (около 1,5 мм), можно было ожидать, что скорость процесса извлечения меди и никеля из слабокислых растворов будет невысокой. Сорбцию проводили в статических условиях из модельного раствора, близкого по составу к растворам выщелачивания кингашской руды гидрохлорированием: хлорид натрия – 4М, никель – 1,11 г/л, медь – 1,1 г/л; рН = 1,69-1,75. Извлечение осуществляли сорбентом S 930 в натриевой форме при ж: $v_{\text{сорб.}}$ = 5:1 и температуре 20 °С.

Результаты показали, что процесс сорбции меди протекает достаточно быстро и 90 %-ное извлечение достигается уже за 30 мин. Скорость и глубина извлечения никеля существенно ниже, чем меди, и составила 55 % за то же время (рис. 2).

При повышении температуры до 50 °С скорость процесса сорбции металлов значительно возрастает, соответственно, за 30 мин извлечение меди составляет около 95 %, а никеля – 75 %.

Извлечение никеля и меди в исследуемой системе протекает по катионообменному механизму, о чем свидетельствует рост коэффициентов распределения металлов при снижении кислотности растворов. При pH раствора около 1,8 извлечение меди составляет около 98 %, для никеля – около 50 %; при достижении pH – 2,6 извлечение меди возрастает до 99,7 %, а никеля – до 95,5 %. Десорбция металлов протекает быстро и достигается при контакте сорбентов с растворами серной или соляной кислот с концентрацией более 1 М.

При исследовании процессов извлечения металлов из пульпы после гидрохлорирования сульфидов обнаружено существенное снижение скорости процесса извлечения металлов (рис. 3). В этом эксперименте кингашскую руду в 4М растворе хлорида натрия хлорировали, нейтрализовали пульпу до pH = 2,6 для гидролитического осаждения железа, затем из пульпы извлекали металлы в статических условиях натриевой формой ионита S 930 при т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3.

На приведенных кинетических зависимостях (рис. 3) виден перелом при времени сорбции около 20 мин. Постепенно глубина извлечения металлов возрастает и через несколько дней достигает для никеля 99 %, кобальта – 99 % и меди – 99,5 %. При этом одновременно с извлечением металлов pH раствора увеличивается до 3. Учитывая особенности состава пульпы, предположено, что низкая скорость извлечения катионов связана с блокировкой поверхности сорбента золями и гелями кремневой кислотой.

Для устранения проблемы сорбцию металлов провели при 55 °С, в остальных условиях оставили прежние. Установлено, что при этом скорость извлечения металлов существенно возрастает (рис. 4). Так, если при 55 °С за 2 часа извлечение для никеля составило 85 %, а меди – 97 %, то при 20 °С соответственно 46 и 72 %.

Как уже отмечалось, потери сорбента за счет истирания являются существенным препятствием применения процесса для извлечения металлов из пульпы. Для оценки этого важного параметра пульпу после хлорирования руды ТПК-19 в растворе 4М хлорида натрия перемешивали с ионитом S 930 при отношении т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3 в течение 180 ч, pH раствора поддерживали в пределах 2,6-3,5.

На рис. 5 приведена зависимость массы сорбента от времени сорбции в пульпе. Относительная убыль массы сорбента, оцененная за 180 ч непрерывного процесса, составила 0,035 г или в расчете на 1 ч контакта сорбента с пульпой $1,95 \cdot 10^{-4}$ (час⁻¹) (0,019 %/час). При предлагаемых условиях сорбции (время контакта ионита с пульпой 2 ч, загрузка – т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3) потери сорбента на переработку 1 т руды в пересчете на сухой сорбент равны 46,5 г.

Выводы

Таким образом, выполненные исследования показали высокую эффективность сорбента Purolait S 930 для извлечения цветных металлов из пульпы. При pH раствора 2,7-3,0 извлечение меди, никеля и кобальта при длительном контакте превышает 99 %. Кремневая кислота, об-

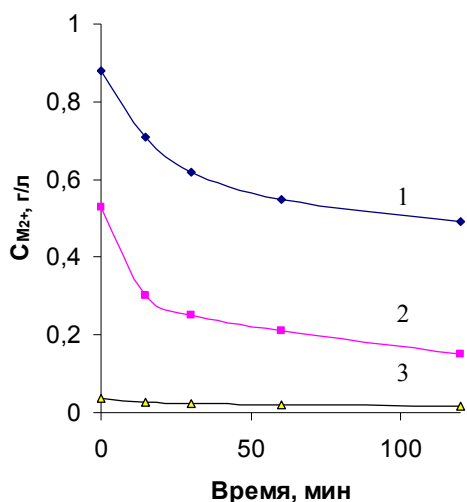


Рис. 3. Изменение концентрации никеля (1), меди (2) и кобальта (3) в растворе от времени при сорбции ионитом S 930 в натриевой форме из пульпы: рН = 2,6; т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3; температура -20 °С

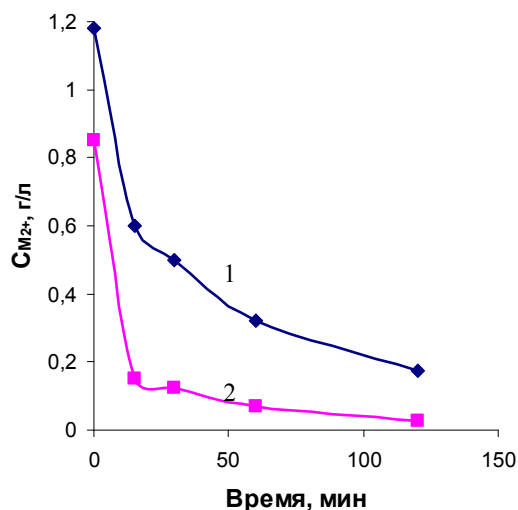


Рис. 4. Изменение концентрации никеля (1), меди (2) в растворе от времени при сорбции ионитом S 930 в натриевой форме из пульпы: рН = 2,7-2,8; т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3; температура 55 °С

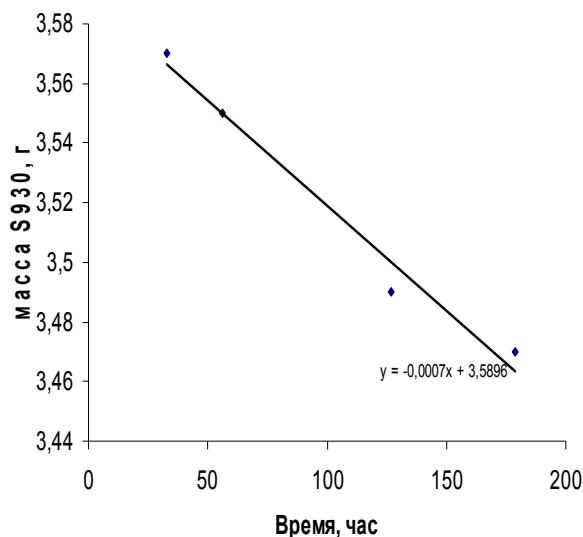


Рис. 5. Изменение массы ионита Purolait S 930 при извлечении металлов из пульпы: пульпа после хлорирования кингашской руды в растворе 4М хлорида натрия; т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3; рН = 2,6-3,5

разующаяся на стадии гидрохлорирования руды в пульпе, снижает скорость извлечения металлов. Для обеспечения высоких показателей извлечения процесс сорбции следует проводить при 50-55 °С, возможно, в двухступенчатом противоточном процессе. В этих условиях за 2 ч пребывания ионита при соотношении т:ж:v_{сорб.} = 1:5:0,3 вполне достижимо увеличение показателей извлечения никеля – с 85 до 90-92 %, меди – с 97 до 98 % и более. Показатели извлечения

кобальта в этих условиях близки к никелю. Потери Пьюролайт 930 за счет истирания невелики и составляют 0,019 %/ч.

Список литературы

1. Кузьмин Д.В., Пашков Г.Л., Кузьмина В.Н., Ломаева Г.Р. Оценка возможности прямой переработки сульфидных руд методом гидрохлорирования // Цветные металлы Сибири–2009: сборник докладов I междунар. конгресса. Красноярск, 2009. С. 366-369.
2. Mendes F.D., Martinsb A.H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins // International Journal of Mineral Processing. 2004. Vol. 74, Issues 1–4. 19 November. P. 359–371.
3. Deepatana A., Tang J.A., Valix M. Comparative study of chelating ion exchange resins for metal recovery from bioleaching of nickel laterite ores // Minerals Engineering. 19 (2006). P. 1280–1289.
4. Petru Bulai, Catalin Balan, Camelia Seripcarin, Matia Macoveanu. Equilibrium and kinetic studies of copper(II) removal on Purolite S930 resin // Environmental Engineering and Management Journal. Sept/Oct. 2009. Vol. 8. №5. P. 1103–1109.
5. Zaimawayi Zainol, Michael Nicol. Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings // Hydrometallurgy. 96 (2009). P. 283–287.

Sorption of Non-Ferrous Metals from Pulps by Chelates

Dmitrii V. Kuzmin and Vladimir I. Kuzmin

*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

The possibility of nickel and copper sorption from pulps after hydrochlorination of poor sulphide Kingash deposit (Russia) was considered. Chelators ANKB-1 and Purolite-930 were used as the sorbents. Previously, slurry was neutralized to $pH \approx 2,6-2,7$ for hydrolytic precipitation of iron (3+). Shown that both sorbent effectively extract copper and nickel from weakly acid solutions. Magnesium, which was extracted from serpentine by hydrochlorination did not interfere with the extraction. For the extraction of copper and nickel the contacting time of the sorbent with solutions is about 3 hours for model solutions. In the transition to a pulp, sorption rate is significantly reduced, which was associated with the effect of silicic acid. It in appreciable amount leached into solution. To speed the process of extraction it was proposed to carry out the process by heating to 55 °C. ANKB-1 was mechanically unstable and unsuitable for extraction from pulps. Purolite 930 losses by abrasion were 0.019 %/h.

Keywords: sorption, chelates, pulp, nickel and copper.
