

2. Ни Л.П., Халяпина О.Б. Физико-химические свойства сырья и продуктов глиноземного производства. Алма-Ата: Наука, 1978.
3. Логинова И.В., Кырчиков А.В. Производство глинозема. Екатеринбург: УГТУ—УПИ, 2010.
4. Пат. 2232716 (РФ). Способ переработки бокситов на глинозем / И.В. Логинова, Ю.Н. Логинов, С.Ф. Ордон, В.А. Лебедев. 2004.
5. Справочник металлурга по цветным металлам. Производство глинозема. М.: Metallurgy, 1970.
6. Логинова И.В., Корюков В.Н., Новоженев В.М., Кропотин В.Е. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1986. № 5. С. 39.

УДК 621.039.325; 546.62; 546.83

ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ГИДРАТНЫХ ПУЛЬП НА АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТАХ

© 2013 г. А.Б. Уманский, А.М. Ключников

Уральский федеральный университет (УрФУ)
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Исследованы закономерности процесса сорбции никеля из гидратных пульп с помощью аминокарбоксильных катионитов: АНКБ-35, S 930 и TP 207. Построены кинетические кривые и изотермы сорбции для данных катионитов. Выявлено, что процесс сорбции никеля из пульп целесообразно проводить при pH = 4–5. Изучен процесс десорбции никеля с катионитов. Показано, что максимальной сорбционной емкостью обладает катионит TP 207.

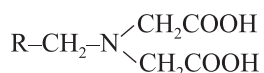
Ключевые слова: ионный обмен, аминокарбоксильные катиониты, никель, гидратные пульпы.

The regularities of nickel sorption process from hydroxide pulps with the help of amino carboxylic cationites ANKB-35, S 930 and TP 207 have been examined. Kinetic curves and sorption isotherms for the given cationites are plotted. It is determined that the nickel sorption process from pulps is expedient for carrying out at pH = 4–5. Nickel desorption process from cationites has been studied. The TP 207 cationite is shown to have the maximum sorption capacity.

Key words: ion exchange, amino carboxylic cationites, nickel, hydrated pulps.

Для извлечения никеля из окисленных никелевых руд перспективна сорбционная технология [1], основанная на серно-кислотном выщелачивании с последующими нейтрализацией и сорбцией никеля из гидратной пульпы. В работах [2, 3] показано, что наиболее подходящими для сорбции никеля из пульп являются аминокарбоксильные сорбенты (амфолиты). В данной работе было проведено сравнительное изучение сорбционных свойств амфолитов S 930 (Великобритания) и TP 207 (Германия), а также отечественного сорбента марки АНКБ-35.

Используемые в работе ионообменники относятся к амфолитам и содержат в своей структуре иминодиацетатные группы [1, 4]:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах сорбенты предварительно обрабатывали раствором 20 %-ной серной кислоты и отмывали водой до pH = 4–5. Изучение их свойств проводили на фракции 0,63–0,81 мм.

Емкостные и кинетические характеристики сорбентов определяли на реальном технологическом растворе следующего состава, г/л: 1,2 Ni, 1,6 Al, 6,0 Fe(III), 8,0 Mg, 3 H₂SO₄. Для экспериментов раствор нейтрализовывали до требуемого значения pH известковым молоком. В случае необходимости содержание никеля в пульпе корректировали вводом сульфата никеля семиводного марки ХЧ. Кинетические характеристики снимали при объемном соотношении сорбент : раствор, равном 1 : 200.

Опыты по регенерации сорбентов проводили в

Уманский А.Б. – канд. техн. наук, доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21). E-mail: pdwn1982@e1.ru.

Ключников А.М. – вед. инженер кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ. E-mail: anklm@e1.ru.

динамических условиях в колонках диаметром 30 мм при высоте слоя сорбента 400 мм. Скорость пропускания десорбирующего раствора соответствовала двум объемам на объем сорбента в час. Вытекающий из колонки раствор собирали порциями и оценивали в них содержание никеля и серной кислоты.

Содержания металлов в растворах опытов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «АAnalyst 400» фирмы «Perkin Elmer» (США), а концентрацию H_2SO_4 — кислотно-основным титрованием с индикатором «метилловым оранжевым».

Равновесные изотермы сорбции никеля (время контакта фаз составляло 5 сут) на всех амфолитах имеют крутой выпуклый характер (рис. 1), что указывает на большое сродство данных сорбентов к никелю и говорит о возможности практически полного его извлечения из жидкой фазы.

Максимальная емкость амфолитов достигается при концентрации никеля в растворе около 3 г/л и составляет, мг/г: АНКБ-35 — 116, S 930 — 150, ТР 207 — 157 (или, соответственно, 35,8; 64,7 и 65,4 г/л).

Из рис. 2 видно, что лучшими кинетическими характеристиками обладают катиониты S 930 и ТР 207. Скорость поглощения никеля на отечественном амфолите АНКБ-35 замедлена, что потребует увеличенных объемов оборудования в промышленных условиях. С учетом этого его использование для сорбции никеля в промышленных условиях можно признать нецелесообразным.

Далее изучали емкости амфолитов S 930 и ТР 207 по сопутствующим примесям, характерным для растворов, получаемых при серно-кислотном выщелачивании окисленных никелевых руд. Показатели сорбции анализировали в интервале $pH = 1-7$ (рис. 3). Был определен ряд сродства элементов: $Fe(III) > Ni > Al > Mg$. Данный ряд хорошо согласуется с данными по исследованиям хелатных сорбентов [5].

При pH начала образования гидроксидов металлов емкость амфолита максимальна. Затем при выпадении гидроксидов в осадок она резко уменьшается.

Емкость сорбента ТР 207 по изучаемым элементам во всей рассматриваемой области pH выше, чем у S 930. При этом максимумы емкости для ТР 207 смещены в более кислую область, что, по-видимому, объясняется более высоким содержанием в нем иминодиацетатных групп.

Из рис. 3 видно, что процесс сорбции никеля из пульпы наиболее целесообразно проводить при pH пульпы в интервале 4,0—4,5, что обеспечивает максимальные значения как емкости по никелю, так и

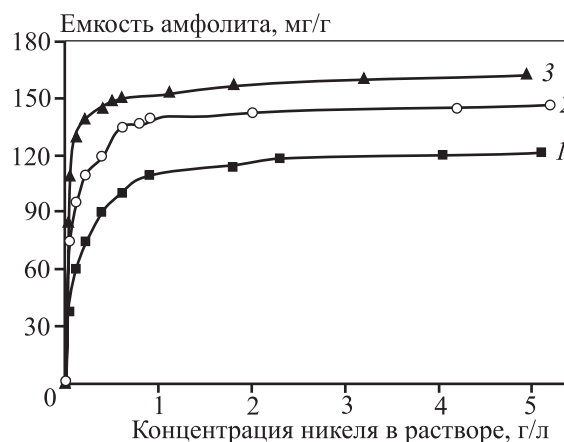


Рис. 1. Изотермы сорбции никеля из гидратной пульпы на амфолитах АНКБ-35 (1), S 930 (2) и ТР 207 (3) при $pH = 4,0$

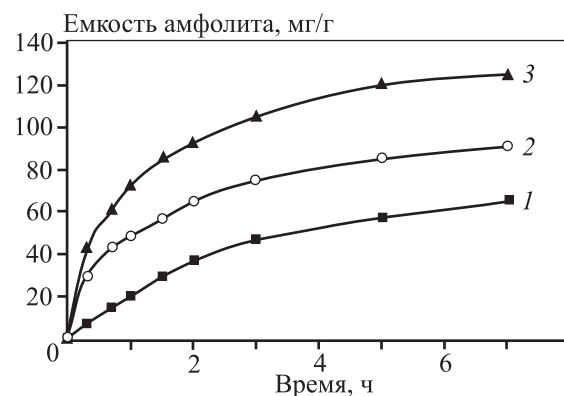


Рис. 2. Кинетика сорбции никеля из гидратной пульпы на амфолитах АНКБ-35 (1), S 930 (2) и ТР 207 (3) при $pH = 4,0$

селективности по примесям. Очевидно, что коэффициенты селективности к примесным компонентам (определяемые как массовое соотношение емкости ценного компонента к емкости примеси) по отношению к алюминию и железу (III) в данном интервале pH стремятся к бесконечности. При этом коэффициент селективности по отношению к магнию для обоих типов ионитов достаточно низок и составляет всего 1,7—3,0, что указывает на возможную необходимость проведения технологических операций по очистке товарного десорбата от примесей магния.

Регенерация сорбента включает операции десорбции никеля и отмывки сорбента от кислоты. С целью определения показателей регенерации амфолиты ТР 207 и S 930 были насыщены никелем из модельного раствора до емкостей соответственно 60,5 и 29,8 г/л.

Процесс десорбции с последующей отмывкой от кислоты проводили по следующей схеме. Насыщенный никелем сорбент отделяли от пульпы на сите, при этом промывку сорбента не осуществляли.

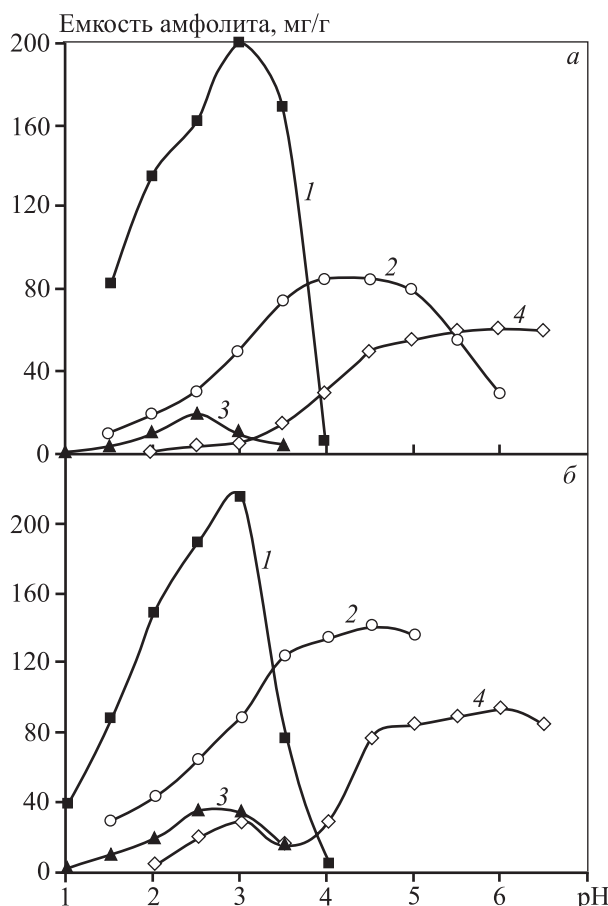


Рис. 3. Зависимость емкости сорбентов S 930 (а) и TP 207 (б) по ионам Fe^{3+} (1), Ni^{2+} (2), Al^{3+} (3) и Mg^{2+} (4)

Далее по 200 мл каждого сорбента загружали в колонки, после чего пропускали через колонку по 800 мл раствора серной кислоты с ее содержанием 200 г/л. Подачу десорбирующего раствора производили до достижения соотношения объема раствора (V_p) к объему сорбента (V_c), равного 4. Затем сорбент отмывали от кислоты пропусканием воды через колонку.

Значение концентрации H_2SO_4 в десорбирующем растворе принято равным 200 г/л на основании рекомендаций [4] с целью получения максимально высоких содержаний никеля в товарном десорбате.

Дифференциальные и интегральные кривые десорбции никеля в зависимости от объема пропущенного раствора на единицу объема сорбента (рис. 4) показывают, что степень десорбции никеля мало зависит от марки амфолита и определяется объемом пропущенного раствора серной кислоты. Из рис. 4 видно, что никель на 90–95 % концентрируется в 1,5 объемах элюата.

При десорбции никеля в амфолитах ионы никеля замещаются ионами водорода, за счет чего кри-

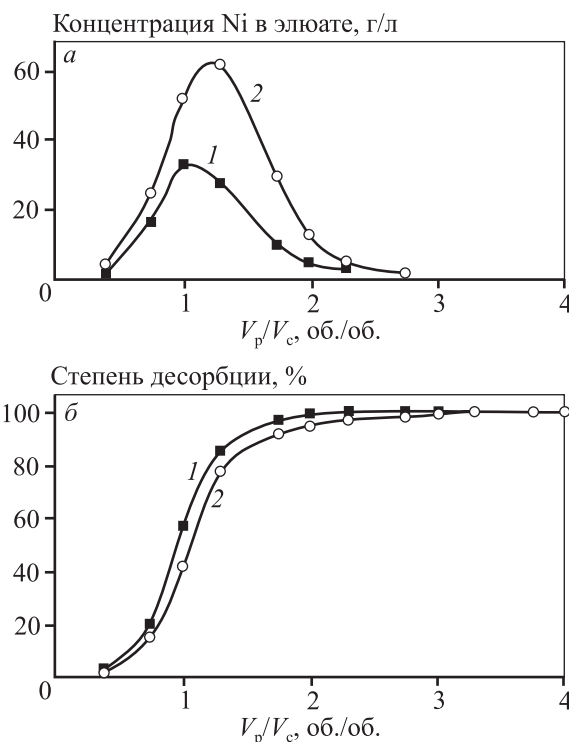


Рис. 4. Дифференциальные (а) и интегральные (б) кривые десорбции никеля с сорбентов S 930 (1) и TP 207 (2)

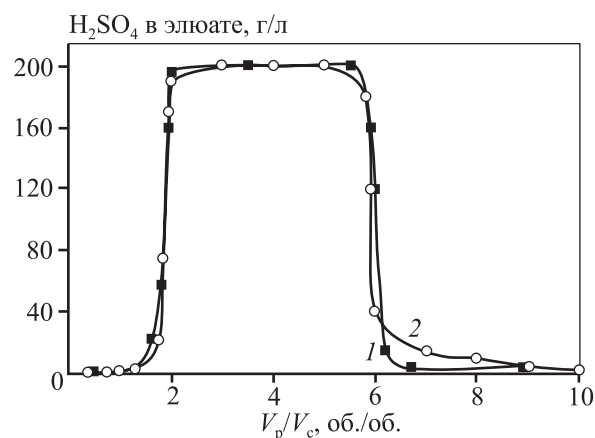


Рис. 5. Концентрация кислоты в элюате при последовательной десорбции никеля и отмывке от кислоты сорбентов S 930 (1) и TP 207 (2)

вая повышения концентрации серной кислоты во фракциях элюата смещена вправо по сравнению с кривой увеличения концентрации никеля. Поэтому богатые по никелю фракции десорбата имеют низкое содержание серной кислоты (рис. 4, 5).

Отмывка сорбентов от кислоты (рис. 5) при пропускании двух объемов воды на объем сорбента проходит более чем на 95 % и практически не зависит от типа амфолита.

Таким образом, оба сорбента имеют хорошие

сорбционные и десорбционные характеристики, но благодаря более высокой емкости амфолита ТР 207 содержание никеля в товарных фракциях элюата при использовании ТР 207 в промышленных условиях возрастет в 1,5—1,7 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные свойства ряда аминокарбоксильных катионитов применительно к процессу сорбции никеля из гидратных пульп. Показано, что процесс сорбции наиболее целесообразно проводить при $\text{pH} = 4,0 \div 4,5$, что обеспечивает чрезвычайно высокую селективность по отношению к примесям алюминия и железа (III). При этом селективность по отношению к магнию имеет достаточно низкий уровень значений, что, по-видимому, требует обязательного выполнения в технологических условиях операции донасыщения сорбента частью товарного десорбата с целью повышения чистоты последнего.

Десорбция никеля эффективно проводится раствором с содержанием серной кислоты 200 г/л с по-

лучением богатого товарного десорбата в количестве 1,5—1,8 объема на объем сорбента.

Таким образом, результаты опытов свидетельствуют о высокой эффективности использования ионитов ТР 207 и S 930 для извлечения никеля из гидратных пульп переработки окисленных руд. При этом амфолит ТР 207 обладает большей (в 1,6 раз) емкостью по никелю, и его применение в промышленности является наиболее предпочтительным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнеерсон Я.М. Никель: В 3-х т. М.: Наука и технологии, 2003. Т. 2.
2. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М. и др. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1975.
3. Naden D., Evans J.P. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1974. Vol. 24, № 1. P. 687.
4. Seggiani M., Vitolo S., D'Antone S. // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81, № 1. P. 9.
5. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971.

УДК 536.12

КИНЕТИКА ПРОНИКНОВЕНИЯ РАСПЛАВА ВИСМУТА ПО ГРАНИЦАМ ЗЕРЕН МЕДИ

© 2013 г. А.А. Новиков, А.Л. Петелин, Д.И. Орелкина, Н.М. Дуров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Методом непосредственного визуального наблюдения *in situ* при помощи оптического микроскопа LEICA-L2 исследована кинетика развития каналов сквозного проникновения расплава висмута по границам зерен (ГЗ) и тройным стыкам зерен в тонких (от 120 до 500 мкм) поликристаллических образцах меди. Для опытов в качестве исходных металлических материалов были использованы медь чистотой 99,995 мас.% и висмут (99,999 мас.%). Медные образцы имели средний размер зерна 30–50 мкм. При их изучении после выдержки в контакте с расплавом висмута при температурах от 490 до 600 °С получены микроскопические фотоизображения, свидетельствующие о проникновении Вi сквозь Cu-пластины, а также изображение сетки жидкометаллических каналов на поперечных сечениях образцов. Получены температурная зависимость скорости проникновения расплава сквозь пластины поликристаллической меди и эффективная энергия активации процесса проникновения Вi по ГЗ.

Ключевые слова: сквозное проникновение, медь, висмут, кинетика смачивания, границы зерен, тройной стык, сетка каналов расплава.

Новиков А.А. – студент НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: novikov@misys.ru.

Петелин А.Л. – докт. физ.-мат. наук, профессор кафедры физической химии НИТУ «МИСиС». E-mail: sasha@misys.ru.

Орелкина Д.И. – студентка НИТУ «МИСиС». E-mail: la_1208@ya.ru.

Дуров Н.М. – аспирант кафедры экстракции и рециклинга черных металлов НИТУ «МИСиС». E-mail: nickmih@bk.ru.