

Научная статья
УДК 669.53
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННОГО СПОСОБА В СХЕМАХ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК» ОТ ЦИНКА

**Наталья Станиславовна Арешина¹, Александр Георгиевич Касиков²,
Ольга Александровна Тимощик³, Александр Владимирович Шевцов⁴**

^{1, 2, 3}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

⁴АО «Кольская ГМК», Мончегорск, Россия

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

³*o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>*

⁴*sn@kolagmk.ru*

Аннотация

Представлены результаты по извлечению цинка сорбционным способом на ионообменных смолах из растворов, образующихся на различных стадиях очистки хлоридных никелевых растворов АО «Кольская ГМК». Показана перспективность применения анионообменной смолы АМП-п и катионообменной смолы Ку-2-8 для извлечения цинка из реэкстракта, а также использования смолы АМП-п в схеме переработки кеков гидролитической очистки реэкстракта.

Ключевые слова:

цинк, сорбция, извлечение, реэкстракт, кек, выщелачивание

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ–2025–0059.

Для цитирования:

Применение сорбционного способа в схемах очистки никелевых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» от цинка / Н. С. Арешина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 149–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027.

Original article

APPLICATION OF THE SORPTION METHOD IN SCHEMES OF PURIFICATION OF NICKEL SOLUTIONS OF KOLA MMC FROM ZINC

Natalya S. Areshina¹, Alexander G. Kasikov², Olga A. Timoshchik³, Alexander V. Shevtsov⁴

^{1, 2, 3}Tananaev Institute of Chemistry—Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

⁴JSC “Kola MMC”, Monchegorsk, Russia

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

³*o.timoshchik@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7890-8308>*

⁴*sn@kolagmk.ru*

Abstract

The results of the recovery of zinc by sorption on ion-exchange resins from solutions formed at various stages of purification of nickel chloride solutions of Kola MMC are presented. The opportunity of using anion-exchange resin АМП-п and cation-exchange resin Ky-2-8 for the recovery of zinc from the reextract, as well as the use of resin АМП-п in the scheme of cake processing hydrolytic purification of the reextract, are shown.

Keywords:

zinc, sorption, extraction, reextract, cake, leaching

Funding:

State research assignment No. FMEZ–2025–0059.

For citation:

Application of the sorption method in schemes of purification of nickel solutions of Kola MMC from zinc / N. S. Areshina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 149–153. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.027.

Введение

Развитие и усовершенствование технологии комбината «Североникель» АО «Кольская ГМК» сопровождается образованием новых, а также изменениями в составе существующих некондиционных промежуточных продуктов и растворов. В то же время одной из наиболее актуальных проблем остается присутствие в них цинка, повышенное содержание которого приводит к снижению качества товарной продукции.

В настоящее время концентрированные хлоридные никелевые растворы основной технологии никеля очищаются от микропримесей цинка путем жидкостной экстракции с использованием третичных аминов. В процессе противоточной экстракции наблюдается частичная соэкстракция хлорокомплексов меди, кобальта и железа. Вследствие различной устойчивости хлоридных комплексов металлов их извлечение из органической фазы происходит последовательно: в первом противоточном каскаде из экстракта селективно извлекаются медь, кобальт и железо(II), во втором с помощью подкисленной серной кислотой воды — железо(III) и частично цинк. Первый реэкстракт возвращается в оборот, а из второго (реэкстракт-2) производится гидролитическое осаждение металлов концентрированным раствором соды, в результате чего образуются цинксодержащие кеки, которые в настоящее время вывозятся на переработку за пределы предприятия.

В данной работе исследована возможность применения сорбционного способа для извлечения цинка на различных стадиях очистки никелевых растворов, а именно в качестве альтернативного гидролитическому способу очистки реэкстракта-2, а также для глубокого извлечения цинка из растворов сернокислотной переработки цинксодержащих кеков в случае ее организации на предприятии.

Анализ литературных источников и практики действующих предприятий свидетельствует о перспективности применения для сорбции цинка из кислых растворов как анионитов [1–4], так и катионитов [5–9]. Однако обоснованность их выбора должна определяться в каждом конкретном случае в зависимости от постановки задачи, состава и объемов растворов, а также с учетом целесообразности с точки зрения экономики и экологии.

Опробованы доступные аниониты отечественного производства, содержащие в качестве функциональных групп амины различного строения: пористый сильноосновный анионит АМП-п (бензилпиридиновые группы), гелевый сильноосновный анионит ЭДЭ-10П (вторичные, третичные и четвертичные алифатические аминогруппы), гелевый слабоосновный анионит АН-31 (вторичные и третичные алифатические аминогруппы), а также гелевый сильнокислотный катионит Ку-2-8 (сульфогруппы).

Результаты

Предварительные эксперименты по сорбции цинка в статических условиях из реэкстракта-2, отобранного на установке экстракционной цинкоочистки, показали недостаточную эффективность применения анионообменных смол. В связи с этим исследовано влияние хлорид-иона, который вводили в раствор в виде хлорида натрия. Установлено, что низкое содержание Cl^- не позволяет создать приемлемый анионный фон для количественного перевода цинка в формы, лабильные к сорбции. Однако при концентрации 25 г/л и выше в случае применения анионита АМП-п остаточное содержание цинка составило $<0,5$ мг/л, что соответствует его извлечению более 92 %. Глубокое извлечение цинка при данной исходной его концентрации достигалось также при использовании катионита Ку-2-8 без дополнительного введения хлорид-иона (табл. 1).

Анализ на содержание никеля и примесей показал, что при использовании катионита наблюдается высокая степень извлечения цветных металлов и железа (табл. 2), а это препятствует использованию раствора в действующем производстве в качестве никельсодержащего и усложняет регенерацию сорбента. После проведения сорбционной очистки реэкстракта-2 с помощью смолы АМП-п он может быть направлен в никелевое производство или на осаждение кека, не содержащего цинк. Таким образом, выбор сорбента зависит от постановки задачи и последующей утилизации полученных промежуточных продуктов.

Таблица 1

Сорбция цинка из реэкстракта-2

№ опыта	CNaCl, г/л	Ионит	Е, %
1	0 ¹	АМП-п	33
2	3	АМП-п	50
3		ЭДЭ-10П	17
4		АН-31	17
5		АМП-п — насыщение из свежего раствора	33
6	25	АМП-п	>92
7		ЭДЭ-10П	33
8		АН-31	50
9	100	АМП- п	>92
10		ЭДЭ-10П	48
11		АН-31	57
12	0 ¹	Ку-2-8	>92
13		Ку-2-8 — насыщение из свежего раствора	>92

Примечание. Т:Ж = 1:50, t = 22 °С, 1 ч. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,006; Ni — 0,039; Cu — 0,17; Fe — 0,009; Co — 0,033.

¹ Исходный реэкстракт-2 содержит незначительное количество хлорид-иона.

Таблица 2

Сорбция элементов из реэкстракта-2

Ионит	CNaCl, г/л	Извлечение, %				
		Zn	Ni	Cu	Fe	Co
АМП-п	100	>97	0	19	35	7
Ку-2-8	0	>97	94	93	>97	>97

Примечание. Т:Ж = 1:50, t = 40 °С. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,003; Ni — 0,090; Cu — 0,032; Fe — 0,003; Co — 0,005.

Остаточное содержание цинка в растворе после сорбции составило менее 0,1 мг/л, что соответствует его извлечению более 97 %. Более точное определение степени извлечения цинка ограничивается чувствительностью метода атомно-абсорбционной спектроскопии, в связи с чем была проведена серия экспериментов на насыщение с использованием модельных растворов с повышенным содержанием этого элемента (табл. 3).

Таблица 3

Сорбция на насыщение из модельного раствора

Ионит	Стадия оборота	Извлечение, %				
		Zn	Ni	Cu	Fe	Co
АМП-п	1	99	17	16	44	28
	2	98	25	6	33	28
	3	98	25	5	21	25
Ку-2-8	1	97	98	97	>99	>99
	2	94	96	94	>99	>99
	3	90	91	89	67	>99

Примечание. Т:Ж = 1:10, t = 40 °С. Содержание элементов в исходном растворе, г/л: Zn — 0,140; Ni — 0,110; Cu — 0,031; Fe — 0,0033; Co — 0,0067.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой емкости обеих смол по отношению к цинку, но в случае применения катионита наблюдается сильное конкурирующее влияние цветных металлов и железа. Количественные показатели обменной емкости будут определены в дальнейших исследованиях в динамическом режиме сорбции, на данном этапе результаты исследований позволяют сделать вывод о перспективности применения анионита АМП-п или катионита Ку-2-8 для цинкоочистки реэкстракта-2.

Еще одним вариантом усовершенствования существующей схемы очистки никелевых растворов от цинка является дополнительная переработка кеков гидролитического осаждения, которые в настоящее время отгружаются на утилизацию за пределы предприятия.

В рамках исследований кек цинкоочистки выщелачивали раствором H_2SO_4 , в результате чего получен фильтрат, содержащий, г/л: Zn — 0,130; Ni — 4,1; Cu — 2,3; Fe — 0,62; Co — 0,31. Для последующего извлечения цинка в фильтрат вводили хлорид-ион (25 г/л NaCl) и проводили очистку сорбцией при Т:Ж = 1:10, $t = 40$ °С в течение 1 ч. Извлечение цинка анионообменными смолами составило, %: АМП-п — 96; ЭДЭ-10П — 28; АН-31 — 73.

При использовании катионита без дополнительного введения хлорид-иона сорбция была незначительная и составила 11 %.

Проведена сорбция анионом АМП-п из фильтрата сернокислотного выщелачивания кек с более высоким содержанием цветных металлов, также полученным в ходе лабораторных экспериментов (табл. 4). Данные свидетельствуют о возможности сорбционной очистки фильтратов, полученных при различных условиях, но имеющих аналогичный качественный состав по примесным элементам.

Таблица 4

Извлечение элементов сорбцией АМП-п

Т:Ж	Извлечение, %				
	Zn	Ni	Cu	Fe	Co
1:10	98	23	26	27	25
1:50	91	22	15	31	17

Примечание. $t = 40$ °С, 1 ч. Исходный раствор содержал, г/л: Zn — 0,380; Ni — 8,8; Cu — 8,6; Fe — 2,6; Co — 0,71; NaCl — 100.

Выводы

В результате проведенных исследований показана возможность применения сорбционного способа для извлечения цинка из некондиционных промежуточных продуктов, образующихся при очистке хлоридных никелевых растворов.

Степень извлечения сорбцией на катионите Ку-2-8 из второго реэкстракта экстракционной очистки составила 90–97 %, применение анионита АМП-п при условии создания достаточного хлоридного фона позволило повысить степень извлечения до 99 %. Высокая степень извлечения цинка (до 98 %) достигалась также сорбцией анионом АМП-п из растворов от сернокислотного выщелачивания кеков гидролитической очистки реэкстракта.

Список источников

- Касиков А. Г., Арешина Н. С. Утилизация и комплексная переработка продуктов и отходов газоочистки медно-никелевого производства. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН. 2019. 196 с.
- Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
- Колонина Н. П. Удаление малых количеств меди, свинца и цинка из никелевых и кобальтовых хлоридных растворов методом ионного обмена // Журнал прикладной химии. 1960. Т. XXXIII, Вып. 11. С. 2475–2480.
- Баронин Е. А., Добрынин А. В., Смирнов П. В. Сорбция цинка из никелевых растворов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 50–54.
- 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.

6. 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.
7. Кеймиров М. А. Очистка промывных вод гальванических производств от ионов тяжелых металлов ионообменным способом // *Вестник технологического университета*. 2020. Т. 23, № 12. С. 76–79.
8. Натареев С. В., Ларина А. И., Рябиков А. А., Сырбу С. А. Нестационарные процессы ионообменной сорбции цинка в аппарате с плотным движущимся слоем ионита // *Известия Высших учебных заведений. Серия химия и химическая технология*. 2025. Т. 86, № 1. С. 101–108.
9. Северова Н. С., Костылева Е. В. Сорбционное извлечение ионов цинка из водных растворов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36, № 13 (262). С. 22–24.

References

1. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizacija i kompleksnaja pererabotka produktov i othodov gazoочистки медно-никелевого производства* [Recycling and complex processing of products and waste from gas purification of copper-nickel production]. Apatity, FIC KNC RAN, 2019, 196 p. (In Russ.).
2. Borbat V. F., Leshh I. Ju. *Novye processy v metallurgii nikelja i kopal'ta* [New processes in nickel and cobalt metallurgy]. Moscow, Metallurgija, 1976, 360 p. (In Russ.).
3. Kolonina N. P. Udalenie malyh količestv medi, svinca i cinka iz nikel'nyh i kopal'tovyh hloridnyh rastvorov metodom ionnogo obmena [Removal of small amounts of copper, lead, and zinc from nickel and cobalt chloride solutions by ion exchange]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1960, vol. XXXIII, issue 11, pp. 2475–2480. (In Russ.).
4. Baronin E. A., Dobrynin A. V., Smirnov P. V. Sorbcija cinka iz nikel'nyh rastvorov [Sorption of zinc from nickel solutions]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Serija: Tehnicheskie nauki* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Series: Technical Sciences], 2024, vol. 15, No 1, pp. 50–54. (In Russ.).
5. Avfukova L. S., Belova T. P. Sorbcionnoe izvlečenie ionov cvetnyh metallov iz mnogokomponentnyh rastvorov kationitom Ku-2-8 i ego zarubezhnymi analogami [Sorption extraction of non-ferrous metal ions from multicomponent solutions with Ku-2-8 cationite and its foreign analogues]. *Uspehi sovremennogo estestvoznanija* [The successes of modern natural science], 2021, No 6, pp. 42–48. (In Russ.).
6. 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, No 5/3 (49), pp. 22–27.
7. Kejmirov M. A. Očistka promyvnyh vod gal'vanicheskikh proizvodstv ot ionov tjaželyh metallov ionoobmennym sposobom [Purification of flushing waters of electroplating plants from heavy metal ions by ion exchange method]. *Vestnik tehnologičeskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2020, vol. 23, No 12, pp. 76–79. (In Russ.).
8. Natareev S. V., Larina A. I., Rjabikov A. A., Syrbu S. A. Nestacionarnye processy ionoobmennoj sorbcii cinka v apparate s plotnym dvizhushhimsja sloem ionita [Unsteady processes of zinc ion exchange sorption in an apparatus with a dense moving ionite layer]. *Izvestija Vysshih učebnyh zavedenij. Serija himija i himičeskaja tehnologija* [News of Higher educational institutions. Chemistry and Chemical Technology Series], 2025, vol. 86, No 1, pp. 101–108. (In Russ.).
9. Severova N. S., Kostyleva E. V. Sorbcionnoe izvlečenie ionov cinka iz vodnyh rastvorov [Sorption extraction of zinc ions from aqueous solutions]. *Uspehi v himii i himičeskoj tehnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2022, vol. 36, No 13 (262), pp. 22–24. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией;

О. А. Тимощик — инженер-исследователь;

А. В. Шевцов — главный специалист.

Information about the authors

N. S. Areshina — PhD (Engineering), Senior Researcher;

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher, Head of Laboratory;

O. A. Timoshchik — Research Engineer;

A. V. Shevtsov — Main Specialist.

Статья поступила в редакцию 02.06.2025; одобрена после рецензирования 23.06.2025; принята к публикации 07.07.2025.
The article was submitted 02.06.2025; approved after reviewing 23.06.2025; accepted for publication 07.07.2025.