

Научная статья
УДК 544.726
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007

СОРБЦИЯ ЦИНКА ИЗ НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ

Егор Андреевич Баронин¹, **Алексей Владимирович Добрынин²**, **Павел Владимирович Смирнов³**

^{1–3}Кольская горно-металлургическая компания, научно-технический центр, Мончегорск, Россия

¹baroninEA@kolagmk.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования применения полимерных модифицированных смол отечественных и зарубежных производств с целью определения наиболее устойчивых соединений в растворах солей, содержащих кислоты. Исследованы условия применения испытываемых смол для определения: устойчивости в агрессивных средах при изменении окислительно-восстановительного потенциала и кислотности раствора, количества циклов сорбции-десорбции, влияния смол на последующие процессы производства.

Ключевые слова:

сорбция, металл, условия, цинк, раствор

Для цитирования:

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. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007.

Original article

ZINC SORPTION FROM NICKEL SOLUTIONS

Egor A. Baronin¹, **Alexey V. Dobrynin²**, **Pavel V. Smirnov³**

^{1–3}Kola mining-metal company, research and technical centre, Monchegorsk, Russia

¹baroninEA@kolagmk.ru

Abstract

The results of a study of the use of modified polymer resins of domestic and foreign production are presented in order to determine the most stable compounds in solutions of salts containing acids. The conditions for using the test resins were studied to determine: stability in corrosive environments with changes in the redox potential and acidity of the solution, the number of sorption-desorption cycles, and the influence of resins on subsequent production processes.

Keywords:

sorption, metal, conditions, zink, solution

For citation:

Baronin E. A., Dobrynin A. V., Smirnov P. V. Zinc sorption from nickel solutions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 50–54. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.007.

Введение

Одним из основных продуктов производства ПАО «ГМК «Норильский никель» является металлический никель, производимый электрохимическим способом с получением марок, удовлетворяющих потребности на мировом рынке. Чтобы повысить качество выпускаемой продукции, необходимо улучшить качество сырья и промежуточных продуктов из-за влияния примесных компонентов при получении высокочистых металлов методами электроэкстракции.

В данной статье, ввиду проведения исследования на многокомпонентной смеси, рассматривается способ очистки от цинка (из-за его физико-химических свойств элемент является одним из наиболее трудновыводимых из растворов). Одним из наиболее известных способов, применимых к рассматриваемой схеме производства, является сорбционная технология с использованием модифицированных полимерных смол.

Чтобы сравнить эффективность различных марок и производителей на идентичных растворах с одинаковым распределением веществ, лабораторные опыты по определению сорбции цинка из раствора никелевого электролита проводились одновременно.

В нашем исследовании показаны условия проведения процесса сорбции на многокомпонентных смесях с использованием материалов отечественного и зарубежного производства.

Цель данной работы заключалась в подтверждении (с оптимизацией режимов процесса) применимости рассматриваемой технологии либо в её опровержении.

При изучении свойств смол рассматривались следующие параметры:

- сорбционная ёмкость по исследуемому компоненту (цинк);
- наличие/отсутствие органических соединений в растворе до и после сорбции, обусловленное возможностью поглощения смолой органических веществ или разрушением полимерной основы;
- изменение общего состава раствора;
- изменение физико-химических свойств раствора (окислительно-восстановительный потенциал, кислотность и проч.).

Результаты исследований

Раздел 1. Отечественное производство.

Представителем отечественного производства является смола производства «ГП Смолы» марки АМП-п (анионит макропористый пиридиниевый — пористый), представляющая собой непрозрачные сферические частицы от белого до светло-жёлтого цвета, с макропористой структурой матрицы и пиридиниевой функциональной группой. Данная смола была выбрана ввиду проявления цинком амфотерных свойств, с предположением о возможности взаимодействия с функциональной группой, ввиду подобия протекания реакции полимеризации органических веществ.

Статическая обменная ёмкость определялась в лабораторных масштабах с использованием 5 г навески смолы, 500 мл модельного раствора электролита (содержание Zn — 200 мг/л) для подтверждения заявленных производителем характеристик ёмкости по цинку (20 г на 1 кг смолы). Однако полученные результаты оказались отличны от заявленных по причине того, что был получен раствор с остаточным содержанием цинка 85 мг/л (или масса поглощённого металла составила 57,5 мг). Соответственно, полученный результат отражает ёмкость, равную 11,5 г цинка на 1 кг смолы. При десорбции растворами, согласно сопроводительной документации на смолу, получен раствор с содержанием цинка 60 мг/л (или масса десорбированного металла составила 60 мг).

Следующий опыт производился в динамических условиях с изучением объединённых проб раствора электролита. Очищаемый электролит (содержание цинка 200 мг/л) был пропущен через колонну сорбции ёмкостью 65 мл (для достижения эффективной высоты слоя) при объёмной скорости потока 1 л/ч. Также электролиты определялись на содержание органики. После сорбции содержание цинка в электролите составило менее 0,1 мг/л. Органические вещества определялись методом хроматографии, без измерения их количественного содержания. Результаты определения органических веществ до и после сорбции приведены на рисунке (а и б соответственно) и в табл. 1. Результаты анализа по содержанию органики в электролитах показали снижение содержания органики.

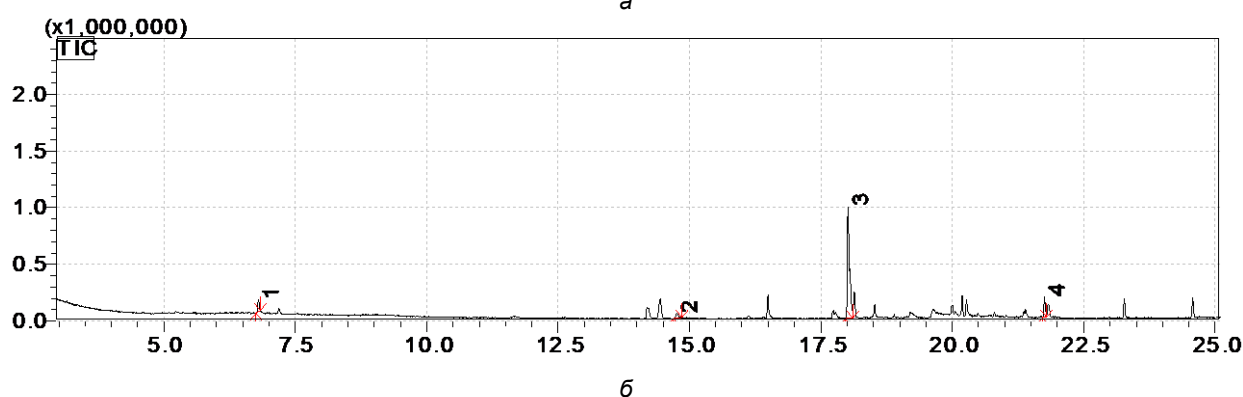
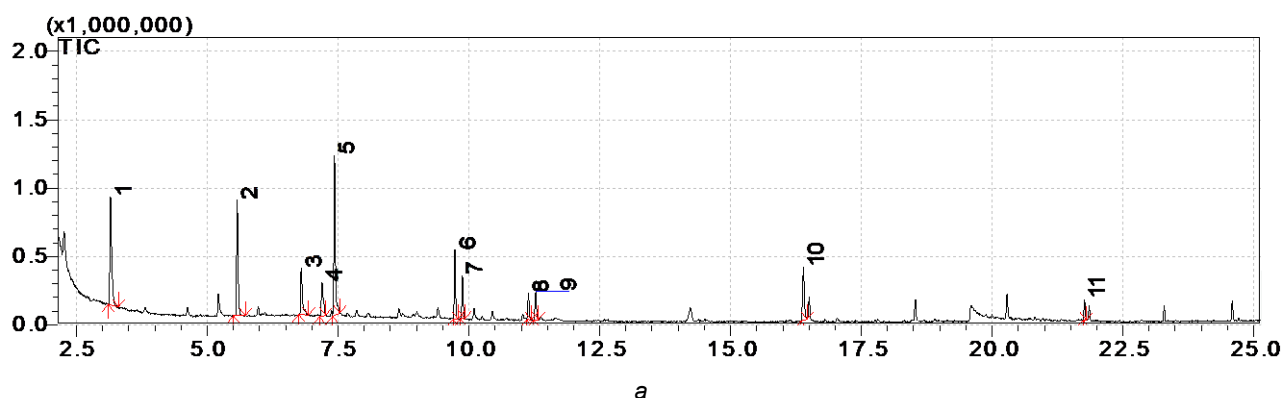
Таблица 1

Характеристика пиков и соответствие соединений

Номер пика	Время удержания, мин	Площадь,		Сходимость соединения, %	Соединение
		отн. ед.	%		
До сорбции					
1	3,152	1 943 547	17,88	96	3-Methyl-3-chloro-1-butene
2	5,571	1 726 816	15,88	96	Butane, 2,3-dichloro-2-methyl-
3	6,795	793 459	7,30	90	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone
4	7,192	625 707	5,76	88	Butane, 1,3-dichloro-3-methyl-
5	7,429	2 413 059	22,20	81	2-Pentyne, 1-chloro-
6	9,732	911 469	8,38	78	Propanal, 2,3-dichloro-2-methyl-
7	9,875	559 989	5,15	77	Propanal, 2,3-dichloro-2-methyl-
8	11,137	370 681	3,41	71	Cyclopentane, 1,1-dichloro-

Окончание таблицы 1

Номер пика	Время удержания, мин	Площадь,		Сходимость соединения, %	Соединение
		отн. ед.	%		
9	11,277	378 663	3,48	67	Cyclopentane, 1,1-dichloro-
10	16,391	894 188	8,22	64	Benzene, 1,2,4-trichloro-5-(chloromethyl)-
11	21,765	254 451	2,34	93	Dibutyl phthalate
После сорбции					
1	6,795	180468	5,21	89	3-Hydroxy-3-methyl-2-butanone
2	14,765	136194	3,93	84	1,3-Dioxane, 4-phenyl-
3	18,016	2807342	81,06	84	Benzenemethanol, alpha-(2-nitropentyl)-
4	21,755	339330	9,80	92	Dibutyl phthalate



Хроматограмма органических веществ в электролите до (а) и после (б) сорбции

Лабораторные результаты исследования были признаны удовлетворительными, поэтому были проведены опытно-промышленные испытания. Результаты кампании по сорбции представлены в табл. 2, из данных которой видно, что при проведении десорбции удаляется примерно столько цинка, сколько его поступает с катодом на сорбцию за сутки (оценочный баланс: $7 \text{ м}^3/\text{ч} \cdot 0,15 \text{ г/м}^3 \text{ Zn} \cdot 24 \text{ часа}$, то есть $25,2 \text{ г Zn}$ поступает за 1 сут). При десорбции с элюатом удалено $37,4 \text{ г}$ за первые 7 ч и $23,7 \text{ г}$ за первые 6 ч в ходе повторения опробования элюата. При осмотре поверхности катода выявлены дефекты поверхности, что проявляется при наличии взвеси или загрязняющих веществ в электролите.

Проведена проверка работоспособности смолы из сорбционных колонн в лабораторных условиях: по сравнению с исходной смолой ёмкость по цинку снизилась на 14 %. Возможно, это связано с тем, что окислительно-восстановительный потенциал электролита до сорбции находится

в интервале 800–1000 мВ, в то время как после неё он снижается до 480–550 мВ, из-за чего полимерная матрица смолы разрушилась. При уточнении свойств смолы производитель подтвердил предположение и рекомендовал её использование в растворах с окислительно-восстановительным потенциалом ниже 600 мВ.

Таблица 2

Итоги сорбции и десорбции при промышленных испытаниях АМП-п

Время с начала десорбции, ч	Расход воды, л	Содержание Zn в элюате, мг/дм³		Удалено Zn, г	
				с элюатом за 1 ч	накопительным итогом
Сорбция					
0	0				0
1	193	1,8		0,35	0,35
2	177	20,5		3,63	3,98
3	171	60		10,26	14,24
4	175	38		6,65	20,89
5	169	22		3,72	24,61
6	127	18		2,29	26,9
7	301	35		10,54	37,44

Время десорбции, ч	Расход воды, л	Содержание в элюате, мг/дм³		Удалено Zn, г	
		Zn ⁻	Cl ⁻	с элюатом за 2 ч	с элюатом накопительным итогом,
Десорбция					
0					
2	470	26,0	7,34	12,22	12,22
4	599	19,0	0,93	11,38	23,60
6	663	0,15	0,59	0,10	23,70
8	651	0,025	0,46	0,02	23,72
10	474	0,05	0,63	0,02	23,74
10	2857				23,74

В ходе промышленных испытаний удалось оптимизировать технологию очистки электролита путём введения перекиси водорода, чтобы стабилизировать на необходимом уровне окислительно-восстановительный потенциал и оптимизировать режим десорбции с использованием одновременной подачи в колонну растворов сульфита натрия и серной кислоты. Для исключения попадания органических веществ в ванну электролиза используются колонны сорбции с активированным углём.

Раздел 2. Зарубежное производство.

Представителем зарубежного производства является компания Sunresin, которая выпускает различные марки с торговым наименованием Seplite. Как описано в разделе 1, испытания проводили на одинаковых растворах в идентичных условиях (для сравнения ёмкости всех образцов).

Seplite LSC790 представляет собой непрозрачные сферические частицы белого цвета, с макропористой структурой матрицы и функциональной группой ди-(2-этилгексил) фосфорной кислоты. Данная смола была выбрана из-за способности сорбировать множество примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции оказался неудовлетворительным из-за недостаточной сорбционной ёмкости смолы. Содержание цинка в модельном растворе 200 мг/л, а в очищенном растворе — 162,5 мг/л. Таким образом, ёмкость составила 7,5 г металла на 1 кг сорбента. По причине низких показателей сорбции исследуемая смола была признана неподходящей.

Seplite LSC750 представляет собой непрозрачные сферические частицы от белого до жёлтого цвета, с макропористой структурой матрицы и комбинированной функциональной амин-карбоксильной и амин-фосфорной кислоты. Данная смола, как и Seplite LSC790, была выбрана по причине способности сорбции множества примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции тоже оказался неудовлетворительным из-за недостаточной сорбционной ёмкости смолы. Данный электролит был проанализирован, и были получены подобные значения концентраций, как и в исходном модельном растворе (содержание цинка — 200 мг/л), с учётом погрешности измерений. Из-за низких показателей сорбции исследуемая смола также была признана неподходящей.

Seplite LSC495 представляет собой непрозрачные сферические частицы от светло-жёлтого до коричневого цвета, с бис-пиколиламиновой функциональной группой. Данная смола была выбрана ввиду её способности сорбировать множество примесных элементов с возможностью применения единого типа материала в множестве технологических процессов.

Результат сорбции также был неудовлетворительным вследствие недостаточной сорбционной ёмкости с применением модельного раствора электролита (содержание цинка — 200 мг/л). Электролит был проанализирован с получением подобных концентраций цинка, как и в исходном модельном растворе (с учётом погрешности измерений), однако получены перспективные показатели по прочим металлам, в частности по меди (сорбционная ёмкость составила 13,4 г меди на 1 кг сорбента).

На основе полученных нами данных по сорбции сопутствующих материалов исследуемая смола была признана перспективной для очистки растворов электролитов от меди.

Выводы

Исследован процесс сорбционной очистки никелевого электролита с применением различных ионообменных смол для определения сорбционной ёмкости, чтобы подтвердить или опровергнуть свойства для оптимизации технологии применения на действующем производстве.

Информация об авторах

Е. А. Баронин — магистрант (химик);
А. В. Добрынин — магистрант (химик);
П. В. Смирнов — специалист (химик).

Information about the authors

E. A. Baronin — Master's Degree Student (chemist);
A. V. Dobrynin — Master's Degree Student (chemist);
P. V. Smirnov — Specialist (chemist).

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 02.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.