

УДК 546.302

ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ

Амангусова Л.А., Захарова В.С., Калугин Ю.А.

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: nlk455@mail.ru

Экспериментально изучены условия извлечения ионов меди (II) и цинка из двухкомпонентных модельных систем методом нейтрализации. Исследуемый интервал pH – от 0,90 до 12,50. Исходные концентрации металлов в модельных системах: для ионов меди (II) – от 0,1 до 1,0 г/дм³; для ионов цинка – от 0,1 до 2,5 г/дм³. В качестве реагентов-осадителей использовали растворы химически чистых щелочей. Установлено, что в отсутствие ионов Zn²⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺ основное количество ионов Cu²⁺ извлекается в интервале pH от 5,0 до 7,0, при pH 8,0 остаточное содержание ионов Cu²⁺ достигает минимального значения. В присутствии ионов Zn²⁺ остаточное содержание меди начинает снижаться только после pH больше 6 и достигает минимума при pH примерно 8. Таким образом, уменьшение исходной концентрации ионов Zn²⁺ в модельных растворах Cu²⁺ – Zn²⁺ приводит к увеличению pH начала извлечения из них гидроксидов Cu(OH)₂ и Zn(OH)₂. Вот почему для количественного извлечения меди из различных техногенных растворов в присутствии цинка необходимо повышать их кислотность.

Ключевые слова: метод нейтрализации, ионы меди и цинка, модельные растворы

STUDY OF THE EXTRACTION OF COPPER AND ZINC FROM THE TWO-COMPONENT SOLUTIONS

Amangusova L.A., Zaharova V.S., Kalugin Y.A.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: nlk455@mail.ru

Experimental studies of the extraction of copper ions (II) and zinc from the two-component model systems by means of neutralization were carried out. The investigated pH range was from 0.90 to 12.50. Initial concentrations of metals in the model systems were for copper ion (II) – from 0.1 to 1.0 g / dm³; for zinc ions – from 0.1 to 2.5 g / dm³. The chemically pure alkaline solutions were used as precipitating reagents. The major amount of Cu²⁺ was removed in the pH range from 5.0 to 7.0 in the absence of Zn²⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺ as was found. It was pH 8.0 when the residual content of copper (II) in solution reached a minimum value. Thus reducing the initial concentration of Zn²⁺ in two-component model solutions is a reason of increasing of pH when the extracting of Cu(OH)₂ and Zn(OH)₂ starts. That is why the increasing of the technological solutions' acidity is necessary for the quantitative recovery of copper in the presence of zinc.

Keywords: method of neutralization, copper and zinc ions, model solutions

Сформированные в результате добычи и переработки медно-колчеданных руд кислые минерализованные промышленные воды по качественно-количественным показателям сопоставимы с забалансовыми рудами и образуют техногенное гидроминеральное сырьё [1-3]. Вовлечение этого вида гидроминерального сырья в переработку связано с необходимостью совершенствования уже имеющихся и с разработкой новых инновационных технологий глубокой переработки техногенных кислых рудничных вод, обеспечивающих предотвращение сброса токсичных гидроминеральных стоков в природные водоемы; это позволит повысить рентабельность производства, улучшить состояние атмосферы и водных ресурсов, сократить накопление отходов и отчуждение земель под их хранение.

С целью практической реализации для технологического процесса, основываясь на общей схеме мероприятий, осуществляемых при проектировании систем переработки кислых минерализованных промышленных вод с помощью методов

нейтрализации/осаждения [7-10], экспериментально изучается химия процесса извлечения методом известкования катионов черных и цветных металлов и, в первую очередь, меди (II) из технологических растворов горных предприятий медного комплекса, матричный состав которых примерно известен. Основными компонентами катионного состава этих технологических растворов, наряду с ионами меди (II), являются катионы железа (II), железа (III) и цинка [1, 4-6].

Цель исследования. Экспериментальное изучение закономерностей процесса извлечения ионов меди (II), цинка с применением метода нейтрализации из двухкомпонентных модельных систем в широком интервале pH.

Материалы и методы исследования

Использовали: фотометрический метод с реактивом пикрамин эпсилон и метод прямой потенциометрии с использованием медьселективного электрода для определения меди, гексацианоферратный и трилонометрический титриметрические методы для определения цинка.

Исследуемый интервал pH: от 0,90 до 12,50. Исходные концентрации металлов в модельных системах задавались в следующих пределах: для ионов меди (II) – от 0,1 до 1,0 г/дм³; для ионов цинка – от 0,1 до 2,5 г/дм³. В качестве реагентов-осадителей использовали растворы химически чистых щелочей.

Результаты исследования и их обсуждение

При изучении влияния характера среды модельных двухкомпонентных систем Cu^{2+} – Zn^{2+} на степень извлечения из них меди и цинка выяснено, что свежеполученные осадки гидроксидов представляют собой неустойчивые аморфные образования, сорбционная способность которых быстро меняется и зависит от условий их получения, что согласуется с литературными данными [1].

Кривые остаточного содержания ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , представленные на рис. 1, для модельных систем Cu^{2+} – Zn^{2+} с исходным отношением массовых концентраций меди и цинка 1:6,25 свидетельствуют о том, что до pH 5,0 содержание ионов Cu^{2+} в растворе остается практически равным исходному. В интервале pH от 5,0 до 6,5 наблюдается резкое снижение остаточного содержания ионов Cu^{2+} в растворах в связи с образованием осадка гидроксида меди (II). При дальнейшем повышении pH

до 11,0 остаточное содержание ионов Cu^{2+} практически не изменяется и находится в интервале 0,013 – 0,025 г/дм³.

Таким образом, при pH выше 6,5 степень извлечения меди из модельных растворов составляет 93,8 – 96,7%. Осаждение катионов Zn^{2+} начинается при pH выше 6,5. При pH 8,0 – 11,0 остаточное содержание цинка в модельных растворах минимально (0,016 – 0,020 г/дм³). Степень извлечения цинка при этом составляет 99,2 – 99,4%. В области значений pH больше 11 наблюдается некоторое увеличение остаточного содержания ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах, связанное с частичным растворением осадков $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и образованием гидрокомплексов.

Кривые остаточного содержания ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} (рис. 2) для модельных систем Cu^{2+} – Zn^{2+} с отношением массовых концентраций меди и цинка 1:2,5 отражают незначительное снижение концентрации ионов меди и цинка в растворах в интервале pH 3,0 ÷ 6,0, а затем, при pH больше 6, наблюдается резкое снижение содержания ионов в растворе, связанное с образованием осадков гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$, которое для $\text{Cu}(\text{OH})_2$ заканчивается примерно при pH 7, а для $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – примерно при pH 9.

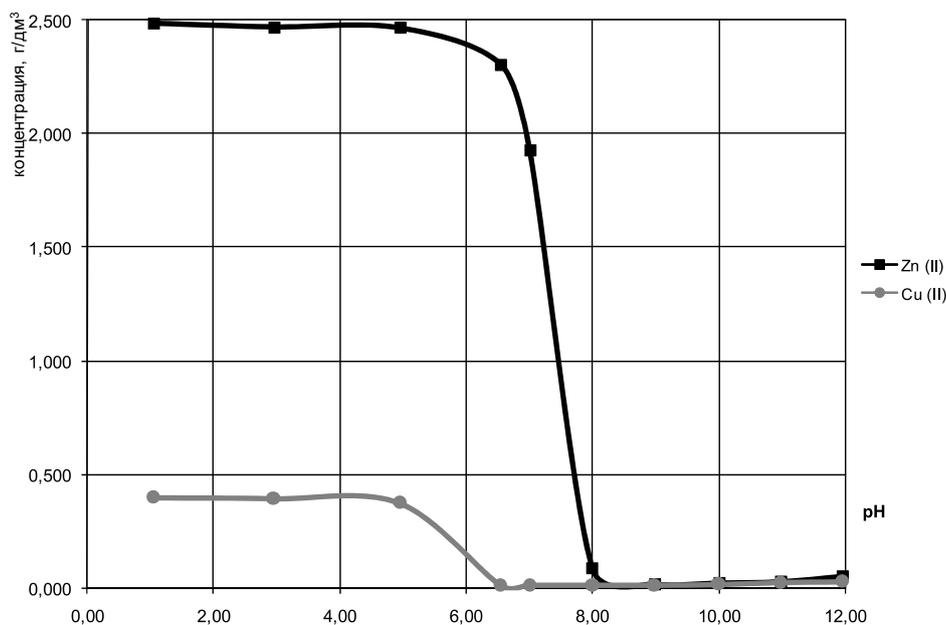


Рис. 1. Влияние pH на остаточное содержание ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в двухкомпонентных модельных растворах с исходными концентрациями ионов Cu^{2+} 0,4 г/дм³, ионов Zn^{2+} 2,5 г/дм³

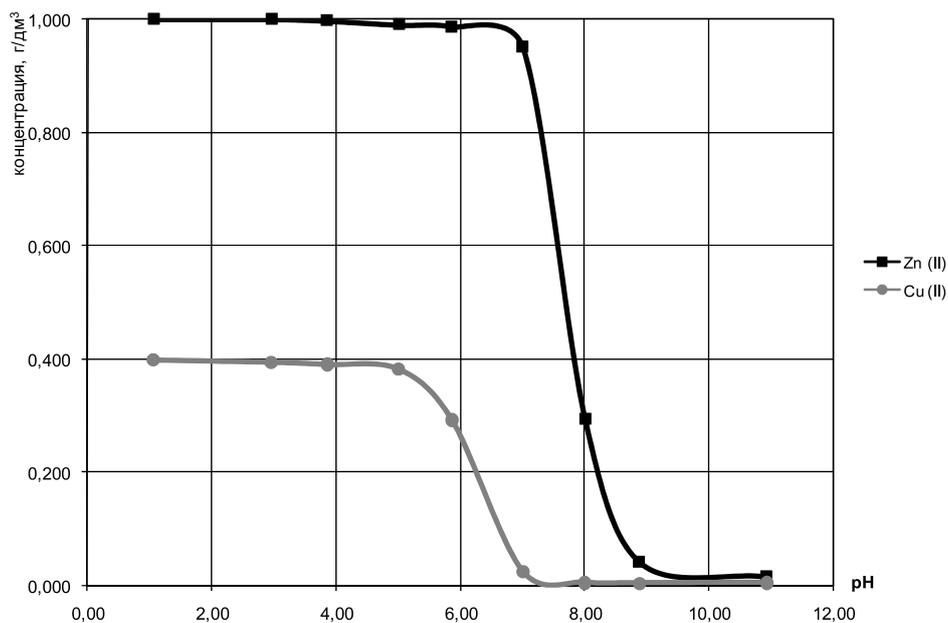


Рис. 2. Влияние pH на остаточное содержание ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в двухкомпонентных модельных растворах с исходными концентрациями ионов Cu^{2+} $0,4 \text{ г/дм}^3$, ионов Zn^{2+} $1,0 \text{ г/дм}^3$

Таким образом, уменьшение исходной концентрации ионов Zn^{2+} в модельных растворах приводит к увеличению pH начала осаждения гидроксидов $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Аналогичные результаты представлены и на рис. 3 для модельных систем с соотношением массовых концентраций ионов

меди (II) и цинка 1:0,25. Остаточное содержание ионов меди начинает снижаться только после $\text{pH} > 6$ и достигает минимума примерно при $\text{pH} 8$. Извлечение основной массы цинка в виде его гидроксида начинается примерно при $\text{pH} 8$ и заканчивается при pH около 9.

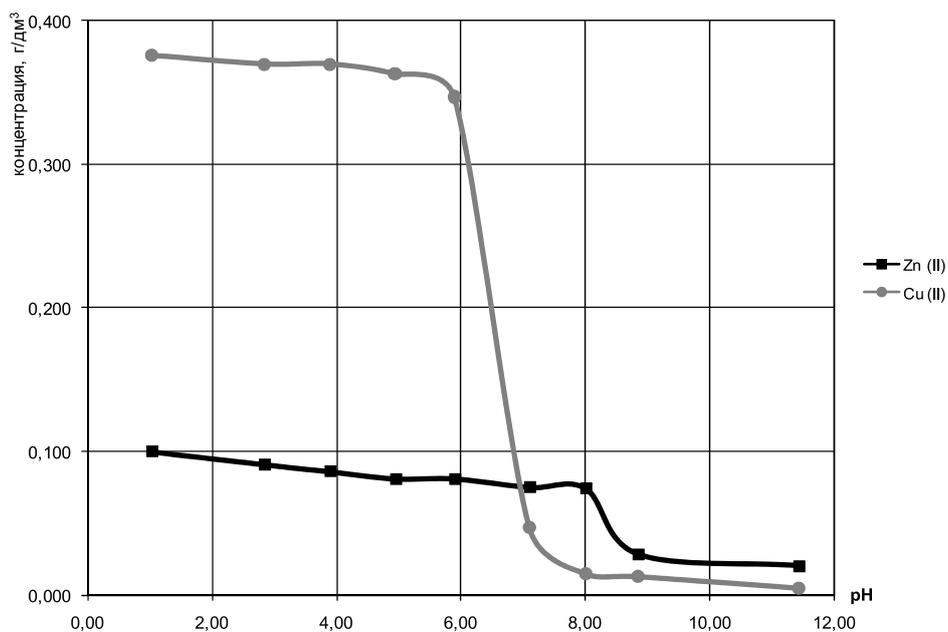


Рис. 3. Влияние pH на остаточное содержание ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} в двухкомпонентных модельных растворах с исходными концентрациями ионов Cu^{2+} $0,4 \text{ г/дм}^3$, ионов Zn^{2+} $0,1 \text{ г/дм}^3$

Сравнительные данные по изменению остаточного содержания ионов Cu^{2+} при разных исходных концентрациях ионов Zn^{2+} , представленные на рис. 4, наглядно свидетельствуют о влиянии на pH начала извлечения меди (II) исходного содержания ионов цинка в растворе.

Анализ кривых остаточного содержания ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , представленных на рис. 1 – 5, позволяет сделать вывод о необходимости повышения pH для увеличения степени извлечения меди в присутствии цинка.

Как установлено ранее [1], в отсутствие ионов Zn^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} основное количе-

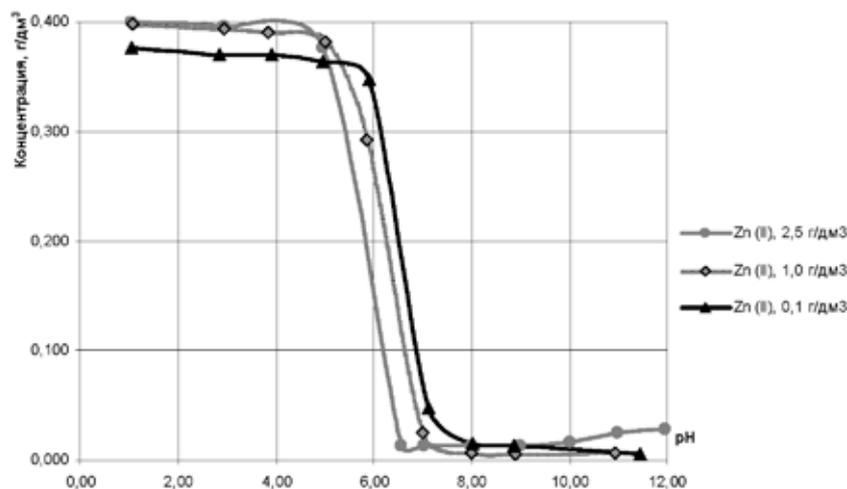


Рис. 4. Влияние pH на остаточное содержание ионов Cu^{2+} в двухкомпонентных модельных растворах с исходной концентрацией ионов Cu^{2+} $0,4 \text{ г/дм}^3$ и с различным исходным содержанием ионов Zn^{2+}

Данные, представленные на рис. 5, отображают такую же зависимость для pH начала извлечения цинка от исходного содержания ионов цинка в растворе.

ство ионов Cu^{2+} извлекается в интервале pH от 5,0 до 7,0, при pH 8,0 остаточное содержание ионов Cu^{2+} достигает минимального значения. В присутствии ионов Zn^{2+}

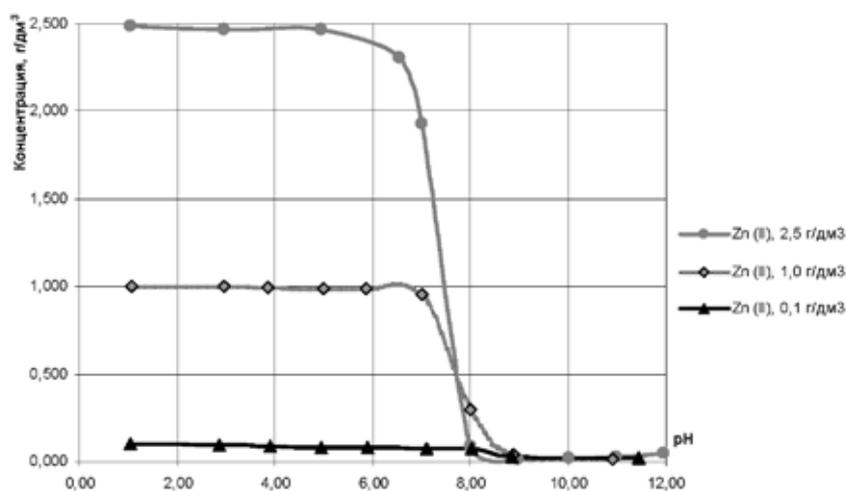


Рис. 5. Влияние pH на остаточное содержание ионов Zn^{2+} в двухкомпонентных модельных растворах с исходной концентрацией ионов Cu^{2+} $0,4 \text{ г/дм}^3$ и с различным исходным содержанием ионов Zn^{2+}

остаточное содержание меди начинает снижаться только после $pH > 6$ и достигает минимума примерно при $pH 8$.

Следовательно, чем меньше исходная концентрация цинка в растворах, тем при более высоком значении pH извлекаются и медь, и цинк.

Полученные результаты согласуются с расчетными значениями pH осаждения $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$ из чистых растворов с теми же исходными концентрациями ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} , которые использовались в ходе экспериментальной работы. Расчеты проводились на основе табличных значений $PP(Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ и $PP(Zn(OH)_2) = 1 \cdot 10^{-17}$ при $18-25^\circ C$.

Если исходные концентрации ионов цинка в однокомпонентных растворах составляют 2,5; 1,0; 0,1 г/дм³, то расчетные значения pH начала осаждения $Zn(OH)_2$ соответственно равны 6,21; 6,40; 6,90. При исходной концентрации ионов меди (II) в однокомпонентном растворе 0,4 г/дм³ pH начала их осаждения равно 5,17.

По результатам данного этапа исследования можно сделать следующие выводы:

– Уменьшение исходной концентрации ионов Zn^{2+} в модельных растворах $Cu^{2+} - Zn^{2+}$ приводит к увеличению pH начала извлечения из них гидроксидов $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$.

– Для количественного извлечения меди из различных техногенных растворов в присутствии цинка необходимо повышать их кислотность.

Список литературы

1. Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Куликова Т.М., Медяник Н.Л. Физико-химические закономерности извлечения тяжелых металлов из техногенных гидроминеральных месторождений. – Магнитогорск: МиниТип, 2010. – 246 с.

2. Калугин Д.А., Калугина Н.Л. Определение оптимальных параметров цементации меди из оборотных технологических растворов золотоизвлекательного участка // Общество, наука и инновации. Сборник статей Международной научно-практической конференции: в 4-х частях. – Уфа, 2013. – С. 54-58.

3. Калугина Н.Л., Варламова И.А., Калугин Д.А. Современные способы снижения содержания ионов меди (II), железа и хлора при обессоливании растворов // Химия. Технология. Качество. Состояние, проблемы и перспективы развития Сборник материалов международной заочной научно-технической конференции. – 2012. – С. 20-33.

4. Калугина Н.Л., Варламова И.А., Калугин Д.А., Варламова Н.А. Цементационное извлечение меди из растворов и различных материалов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2013. – Т. 1. – № 71. – С. 323-326.

5. Калугина Н.Л., Варламова И.А., Калугин Д.А., Чурляева Н.А. Особенности кондиционирования оборотных растворов золотоизвлекательного участка кучного выщелачивания // Теория и технология металлургического производства. – 2014. – № 1 (14). – С. 88-90.

6. Калугина Н.Л., Калугин Д.А., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А. Экспериментальное изучение особенностей выделения меди из технологических растворов участка кучного выщелачивания // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 1; URL: www.science-education.ru/121-17491 (дата обращения: 16.04.2015).

7. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. Выбор высокоэффективных реагентов для флотационного извлечения ионов меди (II) и цинка из техногенных гидроминеральных ресурсов. Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 3 (43). – С. 91-96.

8. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я. Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей-восстановителей. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2007. – № 1. – С. 113-114.

9. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Строкань А.М. Методология создания ресурсовоспроизводящих технологий переработки техногенного гидроминерального сырья. Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2011. – № 1. – С. 5-9.

10. Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А. Изучение возможности селективного извлечения меди методом известкования из сточных вод горных предприятий гидрометаллургического комплекса. Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 2 (42). – С. 188-193.