

СТАТЬИ

УДК 544.723

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ
В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

Белова Т.П.

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН), Петропавловск-Камчатский, e-mail: tpbel@yandex.ru

В статье приводятся данные по сорбции катионов металлов из модельных сульфатных растворов, содержащих ионы меди, никеля и кобальта, при совместном присутствии в концентрациях 450 ± 50 мг/л по каждому компоненту. Методом нисходящего потока раствора через колонку с неподвижным слоем катионита КУ-2-8 исследованы сорбционные свойства катионита по отношению меди, никеля и кобальта. Для определения режима работы колонны и ее динамического отклика применяли метод выходных кривых. По кривым элюирования рассчитаны практическая максимальная сорбционная емкость и емкость до проскока для каждого компонента смеси. Оценена величина практической суммарной динамической обменной емкости водородной формы катионита в зависимости от высоты слоя сорбента. Практическое значение максимально достигнутой суммарной сорбционной емкости составило, мг-экв/г: 3,19, 3,15, 3,03 при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. При этом практическая максимальная сорбционная емкость по отдельным металлам составила, мг-экв/г: $\text{Cu}^{2+} - 0,919 \pm 0,036$; $\text{Ni}^{2+} - 1,019 \pm 0,035$; $\text{Co}^{2+} - 1,184 \pm 0,051$. Модель Томаса применима для описания процесса сорбции вплоть до полного насыщения сорбционной колонны. Рассчитаны значения коэффициента Томаса для меди, никеля и кобальта при сорбции из модельных растворов. Модель Адамса–Бохарта применима для описания процесса сорбции до степени заполнения колонны на 90%. Скорости переноса ионов металлов из жидкой фазы в твердую, согласно модели BDST, при низких степенях насыщения характеризуются константой скорости K_a , равной $2,7 \cdot 10^{-3}$ л/мг-экв·мин. Значения константы скорости K_a уменьшаются по мере насыщения сорбционного слоя. Полученные данные позволяют прогнозировать форму выходных кривых и время службы колонны и могут быть использованы при масштабировании сорбционной установки.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная емкость, медь, никель, кобальт, катионит КУ-2-8

**STUDY OF SORPTION OF COPPER, NICKEL AND COBALT
FROM MODEL SULPHATE SOLUTIONS IN A DYNAMIC MODE**

Belova T.P.

Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences (NGC FEB RAS), Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: tpbel@yandex.ru

The article presents data on the sorption of metal cations from model sulfate solutions containing ions of copper, nickel and cobalt in their joint presence at a concentration of 450 ± 50 mg/l for each component. The sorption properties of the cationite in relation to copper, nickel and cobalt are investigated by the method of a descending flow of a solution through a column with a fixed bed of the cationite KU-2-8. To determine the column operating mode and its dynamic response the method of elution curves is used. The elution curves are used to calculate the practical maximum sorption capacity and the capacity before the breakthrough for each component of the mixture. The value of the cationite hydrogen form practical total dynamic exchange capacity in a dependence on the height of the sorbent layer is estimated. The practical value of the maximum achieved total sorption capacity is, meq/g: 3,19, 3,15, 3,03 at a sorbent layer height of 10, 20 and 30 cm, respectively. At the same time, the practical maximum sorption capacity for individual metals is, meq/g: $\text{Cu}^{2+} - 0,919 \pm 0,036$; $\text{Ni}^{2+} - 1,019 \pm 0,035$; $\text{Co}^{2+} - 1,184 \pm 0,051$. The Thomas model is applicable to describe the sorption process up to full saturation of the sorption column. The values of the Thomas coefficient for copper, nickel and cobalt during sorption from model solutions are calculated. The Adams-Bohart model is applicable to describe the sorption process up to a column filling of 90%. According to the BDST model, the rate of transfer of metal ions from the liquid phase to the solid at low saturation degree is characterized by a rate constant K_a equal to $2,7 \cdot 10^{-3}$ l/meq·min. The values of the rate constant K_a decrease with the increase of sorption layer saturation degree. The data obtained make it possible to predict the shape of the elution curves and the column operating time and can be used when scaling the sorption plant.

Keywords: sorption, sorption capacity, copper, nickel, cobalt, cationite KU-2-8

В настоящее время существует острая необходимость разработки эффективных и экологически безопасных технологий переработки растворов цветных металлов, целью которых является получение высоко-рентабельного продукта. Повышение рентабельности возможно за счет комплексности использования природных ресурсов, разработки замкнутых технологических схем,

снижения экологических рисков в районах горно-обогатительных комбинатов. Для переработки сульфатных растворов цветных металлов используют сорбционные [1, 2] и экстракционные методы. Для сорбции применяют синтетические сильнокислотные [3, 4], слабокислотные [5], минеральные сорбенты [6] и биосорбенты [7, 8]. Многие исследователи изучали сорбцию

ионов тяжелых металлов с использованием сульфо-катионитов.

Ранее нами показано [2, 9], что концентрирование растворов цветных металлов может быть проведено сорбционным методом с использованием промышленного катионита КУ-2-8. Сорбционная переработка сульфатных растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд представляет собой актуальную задачу ввиду сложности состава подобных растворов.

В производственных условиях наиболее целесообразно проводить адсорбцию в сорбционных колоннах в динамических условиях. Следовательно, существует необходимость изучения сорбционного процесса в динамических условиях на сорбционных колоннах. При фильтрации через сорбционную колонну эффективность сорбции зависит от состава раствора, концентрации, наличия в растворе конкурирующих ионов, скорости фильтрации, высоты сорбционного слоя и др.

Целями настоящей работы являются определение сорбционных характеристик сульфо-катионита по отношению к меди, никелю, кобальту в динамическом режиме, установление зависимости сорбции катионов меди, никеля и кобальта из модельных растворов от высоты поглощающего слоя.

Для описания динамики сорбции на колоннах с неподвижным слоем сорбента используют различные модели. Рабочие характеристики колонны с неподвижным слоем удобно описывать с помощью кривых проскока [6, 7, 9], которые получают путем построения графика зависимости отношения C_t/C_0 (где C_t и C_0 – концентрация ионов металла на выходе и входе из колонны соответственно) от объема или времени вытекающего потока. Форма выходной кривой и время проскока являются важными характеристиками для определения работы колонны и ее динамического отклика.

Модель Томаса основана на предположении, что процесс следует лэнгмюровской кинетике адсорбции-десорбции без осевой дисперсии [7, 10]. Основным преимуществом этой модели является простота применения в прогнозировании кривых проскока в различных условиях эксплуатации. Уравнение модели имеет следующий вид:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0M - C_0V)\right)}, \quad (1)$$

где K_{Th} – константа скорости Томаса, мл/мин·мг; q_0 – равновесная емкость адсорбента (мг/г); M – масса загрузки колонны, г;

Q – объемная скорость потока (мл/мин); V – объем раствора, прошедшего через колонну, мл.

Уравнение (1) имеет вид линейной зависимости в координатах $\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right)$ от t , учитывая, что $V = Q \cdot t$:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{Th}q_0M}{Q} - K_{Th}C_0t. \quad (2)$$

Модель Адамса–Бохарта [7, 8] в основном используется для расчетов на начальном участке выходной кривой и описывается уравнением:

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\frac{Z}{U}\right), \quad (3)$$

где K_{AB} – кинетический коэффициент Адамса–Бохарта, мл/мг·мин; Z – высота слоя сорбента в колонке, см; N_0 – объемная концентрация насыщения сорбента, мг/мл; U – линейная скорость, рассчитанная путем деления объемной скорости потока на площадь сечения колонки, см/мин.

Логарифмический вид уравнения (3):

$$\ln\frac{C_t}{C_0} = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\frac{Z}{U}. \quad (4)$$

Расчет параметров уравнения Адамса–Бохарта проводят путем построения зависимости $\ln\frac{C_t}{C_0}$ от t методом линейной регрессии (4).

Зависимость времени службы от высоты слоя (**BDST-модель**) [10, 11] описывается модифицированной формой уравнения:

$$t = \frac{N_0Z}{C_0U_0} - \frac{1}{K_aC_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right), \quad (5)$$

где K_a – константа скорости в модели BDST (л/мг·мин), остальные значения параметров такие же, как и раньше. Расчет параметров производят графоаналитическим способом по зависимости t от Z .

Материалы и методы исследования

В работе использовали катионит КУ-2-8, который представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола. В качестве функциональных групп в смоле присутствуют сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$. Смола КУ-2-8 имеет насыпную массу 0,75–0,90 т/м³. К достоинствам можно отнести высокую скорость обмена в связи с доступностью сульфогрупп,

к недостаткам – низкую избирательность сорбции. Подготовка катионита КУ-2-8 проведена по известной стандартной методике, ранее использованной нами [2, 9]. Сорбционная колонка представляла собой стеклянную трубку диаметром 10 мм, высота слоя сорбента в зависимости от опыта составляла 10, 20 и 30 см, элюирование проводили методом нисходящего потока, объемную скорость потока поддерживали на уровне 1,0 мл/мин. Растворы, выходящие из колонки, подвергали химическому анализу. Определение содержания меди, никеля и кобальта выполняли атомно-абсорбционным методом с атомизацией в ацетилено-воздушном пламени, на приборе ААС-6300 Shimadzu (Япония) по стандартным методикам. Измерение pH проводили с использованием ионотомера «SevenCompact» фирмы «Mettler-Toledo Instrument (Shanghai) Co. Ltd» с универсальным электродом с точностью не ниже, чем $\pm 0,03$ ед. pH.

В работе использовали модельные растворы, которые готовили, растворяя точные навески солей цветных металлов: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.); $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.).

Результаты исследования и их обсуждение

По результатам экспериментальных исследований построены зависимости отношения текущей концентрации металлов (мг-экв/л) к начальной концентрации C_t/C_0 на выходе из колонки от времени (рис. 1). Расчет степени заполнения сорбента проводили, суммируя концентрации металлов в колонке в зависимости от времени (мг-экв/л).

Выходные кривые имеют S-образную форму. Практическое значение максимально достигнутой суммарной сорбционной емкости составило, мг-экв/г: 3,19, 3,15, 3,03 при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. При этом практическая максимальная сорбционная емкость по отдельным металлам составила, мг-экв/г: $\text{Cu}^{2+} - 0,919 \pm 0,036$; $\text{Ni}^{2+} - 1,019 \pm 0,035$; $\text{Co}^{2+} - 1,184 \pm 0,051$. Проскок ионов металлов наступает при 14%-ном насыщении колонки при высоте слоя сорбента 10 см, при увеличении высоты слоя сорбента до 20 см проскок наступает при 54% насыщения. Максимальная степень насыщения до проскока 80% наблюдается при высоте слоя сорбента, равной 30 см. Наиболее информативной характеристикой, описывающей работу сорбционной колонки, является безразмерная величина, связывающая диаметр сечения колонки D и высоту слоя сорбента Z , применительно к растворам, содержащим мель, никель и кобальт в равных концентрациях на уровне 500 мг/л. Отношение D к Z должно быть не менее 25, тогда проскок наступает при 80% насыщения.

Для расчета константы скорости сорбции Томаса ($K_{\text{Тб}}$, мл/ мг мин) и максимальной равновесной емкости сорбента (q_0 , мг/г) построены графики (рис. 2) в координатах

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) \text{ от } t \text{ согласно уравнению (2).}$$

Расчет вели по регрессионным уравнениям. Высокие значения коэффициентов корреляции R^2 свидетельствуют о применимости модели Томсона для описания сорбции ионов металлов из модельных растворов с использованием сульфокатионита КУ-2-8.

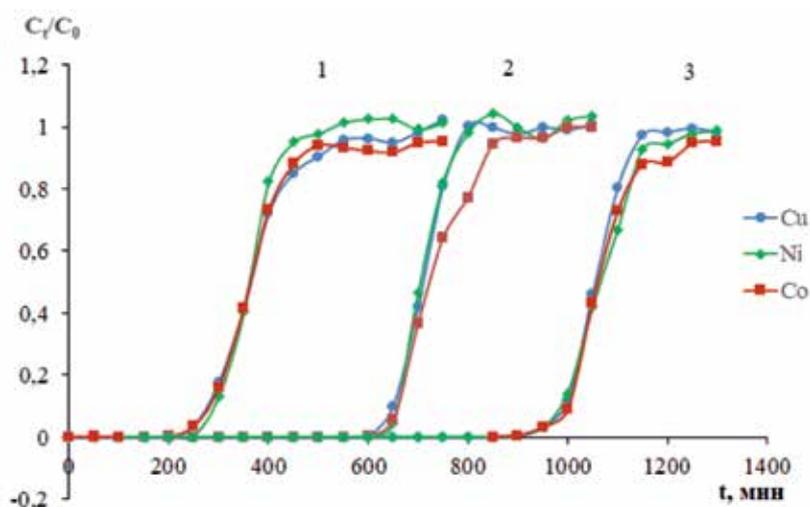


Рис. 1. График зависимости отношения концентраций ионов металлов C_t/C_0 от времени на выходе из колонок: 1 – высота слоя сорбента 10 см; 2 – 30 см; 3 – 30 см

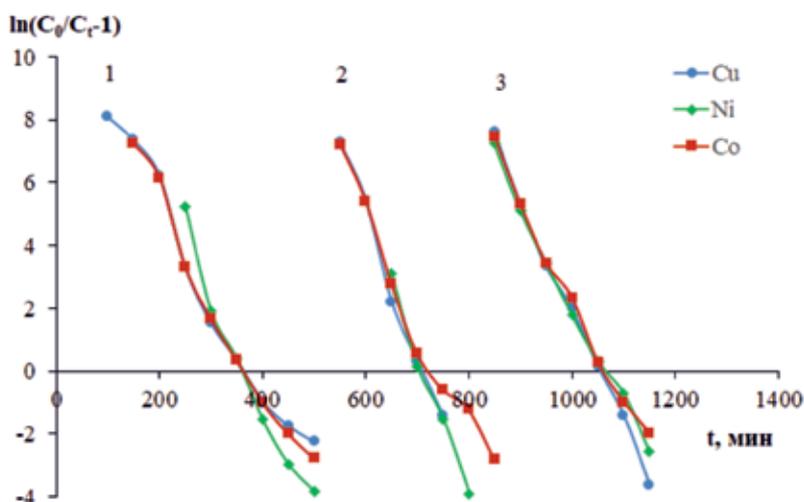


Рис. 2. Зависимость $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}-1\right)$ от времени согласно модели Томаса (уравнение 2):
1 – высота слоя сорбента 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см

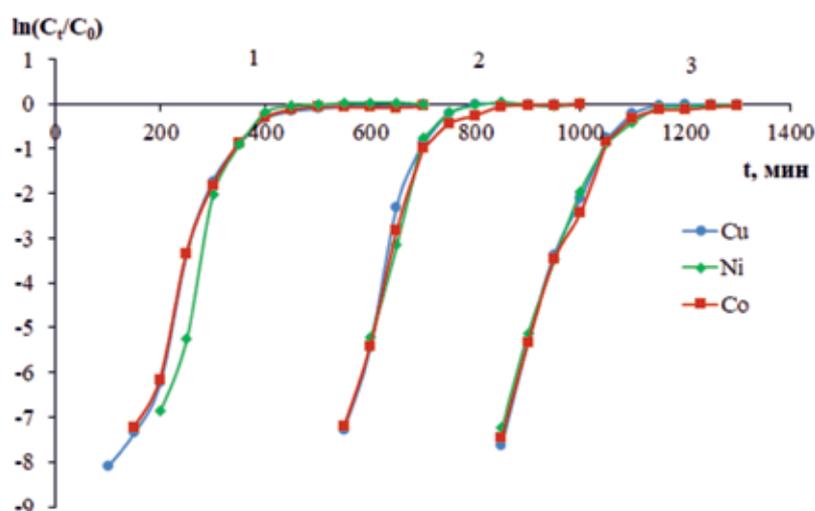


Рис. 3. Зависимость $\ln\frac{C_t}{C_0}$ от времени согласно модели Адамса-Бохарта (уравнение 4):
1 – высота слоя сорбента 10 см; 2 – 20 см; 3 – 30 см

Коэффициенты корреляции R^2 находятся на уровне 0,961–0,996 (таблица). Теоретически рассчитанная суммарная сорбционная емкость составляет 3,42, 3,39 и 3,04 мг-экв/г при высоте слоя сорбента 10, 20 и 30 см соответственно. Превышение суммарной теоретической сорбционной емкости находится на уровне 6,72% и 7,08% при высоте слоя сорбента 10 и 20 см, а при высоте слоя сорбента 30 см изменений не выявлено. Значения константы скорости Томаса (мл/мг мин) при высоте слоя 10 см для меди и никеля составляют 0,074–0,075, для кобальта – 0,60, при высоте слоя 20 см для меди и никеля K_{Th} повыша-

ются до уровня 0,100–0,098, а для кобальта – до 0,067. При высоте слоя 30 см наблюдается снижение константы Томаса для меди и никеля и повышение для кобальта.

Для расчетов коэффициентов уравнения модели Адамса-Бохарта (3) построены графики зависимости $\ln\frac{C_t}{C_0}$ от времени (рис. 3). Расчеты вели методом линейной регрессии. Значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) и концентрации насыщения N_0 и коэффициенты корреляции представлены в таблице.

Из графика зависимости (рис. 3) следует, что модель Адамса-Бохарта может быть применена на участке графика, когда степень насыщения сорбента не превышает 90% насыщения. Значения кинетического коэффициента K_{AB} (мл/мг·мин) варьируют от 0,068 до 0,099 в зависимости от высоты слоя сорбента и природы катиона. Высокие коэффициенты корреляции позволяют сделать вывод о применимости модели Адамса-Бохарта для описания процессов сорбции меди, никеля и кобальта из смешанных растворов.

Для расчета времени службы сорбционной колонны от высоты слоя сорбента использовали модель BDST, уравнение 5. Зависимость t от Z представлена на рис. 4. Построение графика (рис. 4) и расчеты вели

по суммарной концентрации ионов металлов, равной 45,13 мг-экв/л.

Модель BDST – это упрощенная модель, которая не учитывает массоперенос внутри частицы и перенос во внешней пленке. Необходимыми допущениями явились условия эксперимента: постоянство суммарной концентрации ионов металлов на входе в колонну и скорости потока на протяжении всего времени работы. Константа скорости K_a , равная $2,7 \cdot 10^{-3}$ л/мг-экв·мин, характеризует скорость переноса ионов металлов из жидкой фазы в твердую. Значения константы скорости K_a уменьшаются по мере насыщения сорбционного слоя. Рассчитанные параметры позволяют произвести масштабирование колонны без дополнительного эксперимента.

Константы модели Томаса K_{Th} , модели Адамса-Бохарта K_{AB} , емкость сорбента q_0 , концентрация насыщения сорбента N_0 и коэффициенты корреляции

Компонент	Z, см	K_{Th} , мл/мг мин·	q_0 , мг/г	R^2	K_{AB} , мл/мг мин	N_0 , мг/мл	R^2
Cu	10	0,074	29,9	0,967	0,082	12,6	0,966
	20	0,100	32,1	0,988	0,099	14,2	0,981
	30	0,086	29,3	0,996	0,081	13,1	0,982
Ni	10	0,075	35,0	0,961	0,089	15,2	0,968
	20	0,098	32,8	0,989	0,097	14,6	0,999
	30	0,075	30,0	0,993	0,075	13,3	0,987
Co	10	0,060	37,7	0,972	0,068	16,0	0,970
	20	0,067	37,2	0,965	0,085	15,9	0,995
	30	0,070	32,3	0,988	0,071	14,3	0,986

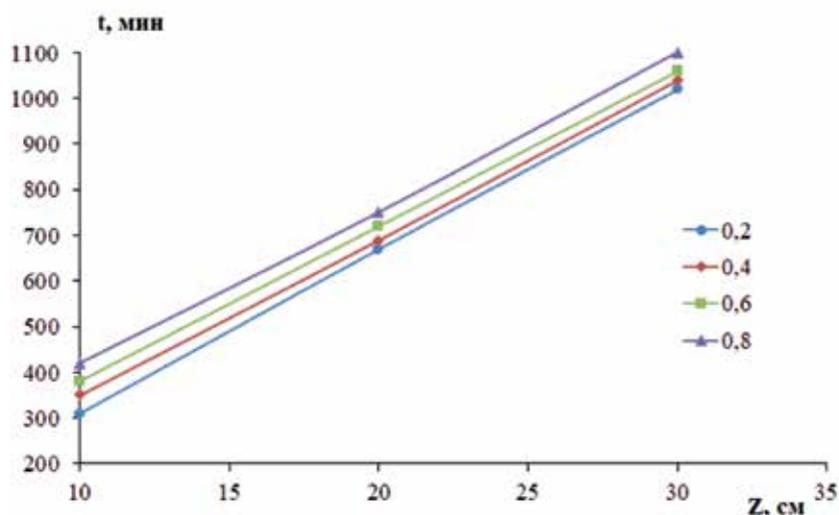


Рис. 4. Зависимость времени службы сорбционной колонны от высоты поглощающего слоя: 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 отношение C/C_0

Заклучение

В результате экспериментального исследования сорбции ионов меди, никеля и кобальта из модельных растворов при совместном присутствии в концентрациях на уровне 450 ± 50 мг/л по каждому катиону установлено, что проскок катионов наступает при 14%-ном насыщении сорбента при высоте слоя 10 см, при 54%-ном насыщении при высоте слоя 20 см и 80%-ном насыщении при высоте слоя 30 см.

Модель Томаса применима для описания процесса сорбции вплоть до полного насыщения сорбционной колонны. Рассчитаны значения коэффициента Томаса для меди, никеля и кобальта при сорбции из модельных растворов, содержащих одновременно катионы меди, никеля и кобальта. Модель Адамса–Бохарта применима для описания процесса сорбции до степени заполнения колонны на 90%.

Скорости переноса ионов металлов из жидкой фазы в твердую, согласно модели BDST, при низких степенях насыщения характеризуются константой скорости K_a , равной $2,7 \cdot 10^{-3}$ л/мг-экв·мин. Значения константы скорости K_a уменьшаются по мере насыщения сорбционного слоя. Полученные данные позволяют прогнозировать форму выходных кривых и время службы колонны и могут быть использованы при масштабировании сорбционной установки.

Автор выражает благодарность за проведение аналитических исследований сотрудникам НИГТЦ ДВО РАН: ведущему инженеру Т.И. Ратчиной и инженеру А.А. Ряховской.

Список литературы

1. Koliuhova 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.
2. Белова Т.П., Ершова Л.С. Сорбция цветных металлов из продуктивных растворов БХВ катионитом КУ-2-8 // Естественные и технические науки. 2018. № 4 (118). С. 98–102.
3. Makoskaya O.Yu., Kostromin K.S., Bryantseva N.I. Hydrometallurgical Technology for Processing of Galvanic Sludges. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 969. 2020. 6 p.
4. Байгозин Д.В., Калинкина Л.М., Митилинеос А.Г., Кынин А.Т. Конкурентная сорбция катионов меди (II) и свинца (II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 502–510.
5. Тимофеев К.Л., Усольцев А.В., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Кинетика сорбции ионов индия и цинка слабокислотными катионитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 720–729.
6. Белова Т.П. Кинетика сорбции ионов меди, никеля и кобальта при совместном присутствии из водных растворов цеолитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 3. С. 324–331.
7. Zümriye Aksu, Ferda Gönen. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. Process Biochemistry. 2004. Vol. 39. P. 599–613.
8. Rumping Han, Dandan Ding, Yanfang Xu, Weihua Zou, Yuanfeng Wang, Yufei Li, Lina Zou. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. P. 2938–2946.
9. Белова Т.П. Сорбция ионов железа, никеля, меди и кобальта из растворов бактериально-химического выщелачивания кобальт-медно-никелевых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2020. № S46. С. 87–98.
10. Alyüz B., Veli S. Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 167. P. 482–488.
11. El-Naggar M.R., Ibrahim H.A., El-Kamash A.M. Sorptive Removal of Cesium and Cobalt Ions in a Fixed bed Column Using Lewatit S100 Cation Exchange Resin. Arab Journal of Nuclear Science and Applications. 2014. Vol. 47(2). P. 77–93.