

УДК 669.2/.8 669.24 669.5

## РАЗДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ И ЦИНКА С ПОМОЩЬЮ ИОНИТОВ

А. Б. Липин, М. Г. Татарская, Г. В. Илюшинева

Метод разделения цинка и никеля с помощью ионитов основан на различной прочности комплексных ионов этих металлов в водном растворе. Так, при концентрации ионов хлора 1,5—2,0 г-ион/л цинк образует комплексные анионы, а никель остается в виде катионов [Салдадзе, Пашков, Титов, 1960]. Различный знак заряда ионов никеля и цинка в хлоридном растворе можно использовать для разделения этих металлов путем поглощения катионов никеля катионитами или комплексных анионов цинка — анионитами.

В данной работе исследованы оба варианта. Катионитами служили слабокислотный КБ-4-П2 в Na-форме и сильнокислотный КУ-2 в H-форме, анионитами — сильноосновной АВ-17 в хлоридной форме.

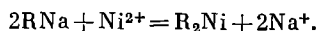
Предварительно определена емкость ионообменных материалов по цинку и никелю, а также скорость элюации поглощенных металлов.

**Разделение металлов катионитом КБ-4-П2.** Динамическую обменную емкость катионитов (в ионообменных колонках) и скорость элюации никеля определяли с помощью высокочастотного титрометра системы Пунгора [Даванков, Санто, 1963] путем кондуктометрического анализа фильтрата. Поглощение никеля производили из раствора NiSO<sub>4</sub>, содержащего 6 г/л никеля, а элюацию — 20%-ным раствором серной кислоты.

Обменная емкость катионитов по никелю составила: для КБ-4-П2 (29,3%) — 10,0 мг-экв/г и для КУ-2 (10,8%) — 3,7 мг-экв/г.

Таким образом, большей обменной емкостью обладает катионит КБ-4-П2 (Na-форма), который и был применен для разделения металлов. Элюация никеля из этого катионита протекает с большой скоростью и позволяет повысить концентрацию никеля от 6 до 62 г/л.

В хлоридном растворе происходит обмен никеля с ионами натрия катионита по схеме



Анионы ZnCl<sub>2</sub><sup>-</sup> должны оставаться в фильтрате, если они не будут разрушаться в присутствии катионита.

Разделение осуществляли в ионообменных колонках из синтетического раствора: 23 г/л Zn, 6,32 г/л Ni, 117 г/л NaCl (2N) и pH = 4,6. Высота слоя катионита в колонке 20 см, скорость пропускания раствора около 1 мл/мин на 1 см<sup>2</sup> площади сечения колонки. Навеска воздушно-сухого катионита в колонке — 66,86 г.

Поглощение никеля катионитом сопровождается одновременным поглощением цинка (рис. 1, а), что можно объяснить малой прочностью его хлоридных комплексов и разрушением этих комплексов в присутствии катионита по схеме



Константа нестойкости комплекса [Яцимирский, 1960] велика

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^3}{[\text{ZnCl}_3^-]} = 0,71,$$

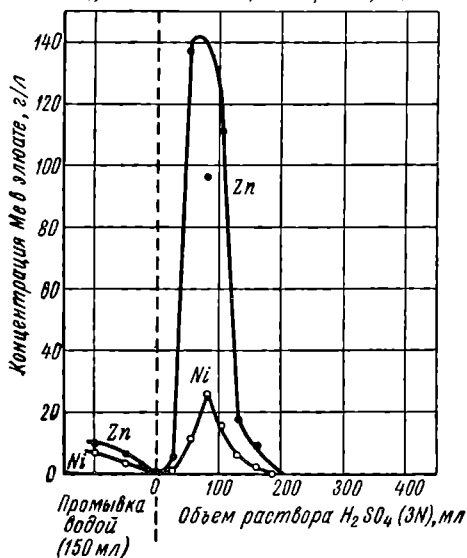
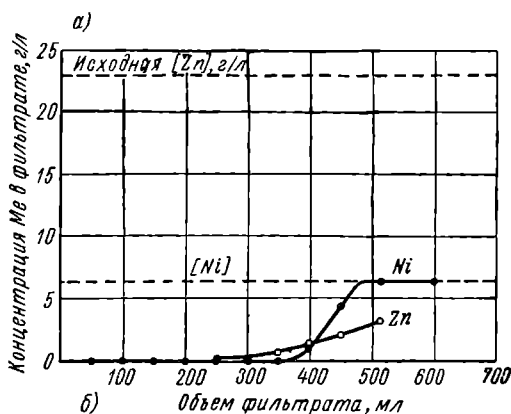
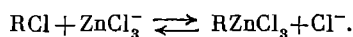


Рис. 1. Выходные кривые при поглощении а и элюации б металлов при использовании катионита КБ-4-П2 (Na-форма).

Элюацию цинка производили водной, растворами  $\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{N})$ ,  $\text{NaOH}(3\text{N})$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3(3\text{N})$  и  $\text{NH}_3(17\%)$ . Так как при элюации раствором соды цинк выделяется в виде малорастворимых основных солей, этот процесс осуществляли во взвешенном слое при механическом перемешивании в две стадии. На каждую стадию подавали 150 мл 3N раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . По окончании элюации основные соли цинка отделяли от анионита и анализировали. В остальных случаях элюацию осуществляли в ионообменных колонках. Высота слоя ионита около 20 см. Растворы протекали со скоростью 1 мл/мин на 1 см<sup>2</sup>.

поэтому даже при значительном избытке ионов хлора в растворе всегда присутствуют катионы цинка. Эти ионы поглощаются катионитом, в результате чего равновесие (1) непрерывно смещается вправо. Элюация обоих металлов из катионита успешно осуществляется 20%-ным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (рис. 1, б). Таким образом, разделение никеля и цинка с помощью катионита невозможно.

**Разделение цинка и никеля анионитом АВ-17.** При использовании анионита в солевой форме происходит обмен между ионами хлора и комплексными анионами цинка



Металлы, находящиеся в виде катионов, при этом остаются в растворе.

Полная статическая емкость анионита по цинку существенно зависит от концентрации цинка только в разбавленных растворах (рис. 2). Наибольшая обменная емкость анионита АВ-17 по цинку составляет около 4 мг-экв/г (примерно 13%).

Эффективность элюации цинка различными растворителями далеко не одинакова (рис. 3). Элюация водой вызывает постепенное разрушение хлоридного комплекса цинка и протекает с чрезвычайно малой скоростью, в результате чего получается очень разбавленный раствор хлористого цинка. Анионит при этом переходит в хлоридную форму. Так же медленно протекает элюация цинка растворами серной кислоты и едкого натра. В последнем случае процесс протекает, по-видимому, следующими стадиями: вначале гидроксильные ионы вытесняют из анионита анионы цинка, и анионит переходит в гидроксильную форму, затем образуется малорастворимая гидроокись цинка, которая постепенно растворяется в избытке щелочи с образованием цинката натрия. Весь процесс протекает медленно и требует значительного расхода щелочи.

Образующиеся в содовом растворе малорастворимые основные соли цинка прилипают к зернам анионита, что затрудняет их отделение. За две стадии было извлечено всего 40% цинка, поглощенного анионитом. Полная элюация цинка возможна только при механическом отделении образующихся основных солей от зерен анионита. (Например на вибрационном сите).

С наибольшей скоростью цинк элюируется раствором аммиака. Визуальные наблюдения свидетельствуют о том, что этот

процесс также протекает по стадиям. Вначале вытесненные из анионита ионы цинка образуют белый осадок гидроокиси (или основных солей), который в дальнейшем быстро растворяется в избытке аммиака с образованием аммиакатов цинка. Благодаря сравнительно высокой прочности последних равновесие последовательных стадий элюации практически полностью смещено в сторону образования ионов  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ , что обуславливает высокую эффективность процесса, позволяющего получать растворы с высоким содержанием цинка.

Таким образом, при отделении цинка от никеля анионитом АВ-17 целесообразно элюацию цинка осуществлять раствором аммиака.

Разделение металлов анионитом АВ-17 осуществлялось в ионообменных колонках из синтетического раствора того же состава, что и при применении катионита КБ-4-П2. Навеска анионита в колонке 83,75 г, высота слоя 20 см, скорость пропускания растворов 1 мл/мин на 1 см<sup>2</sup> площади сечения колонки. Промывку анионита от механически увлеченного никеля осуществляли 100 мл 2N раствора NaCl. Элюацию цинка производили 20%-ым раствором аммиака.

С помощью анионита АВ-17 достигается эффективное разделение металлов. Если при использовании катионита равновесие между ионами  $ZnCl_2^-$  и  $Zn^{2+}$  смещалось в сторону разложения хлоридного комплекса цинка, что препятствовало разделению металлов, то в присутствии анионита, на котором эти ионы задерживаются, оно смещалось в противоположном направлении. Никель анионитом практически не поглощается, а небольшое его количество, механически увлеченное зернами ионита, легко вымывает 2N раствор хлористого натрия в оборотный раствор. При последующей элюации получаются чистые цинковые растворы,

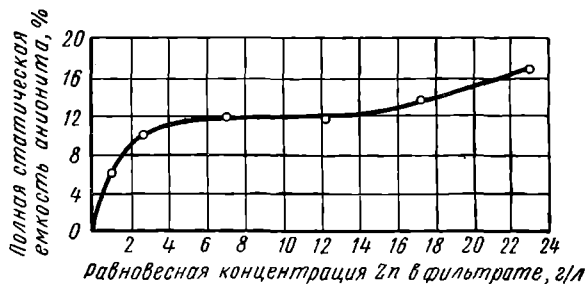


Рис. 2. Изотерма адсорбции цинка анионитом АВ-17 (Cl-форма) при 18° С.

не содержащие никеля (рис. 4). Полная динамическая емкость анионита АВ-17 по цинку составила 5,1 мг-экв/г (16,65%).

В результате элюации объем раствора сокращается в 8 раз, а концентрация в нем цинка возрастает до 100 г/л (наибольшая концентрация в одной из проб — 175 г/л).

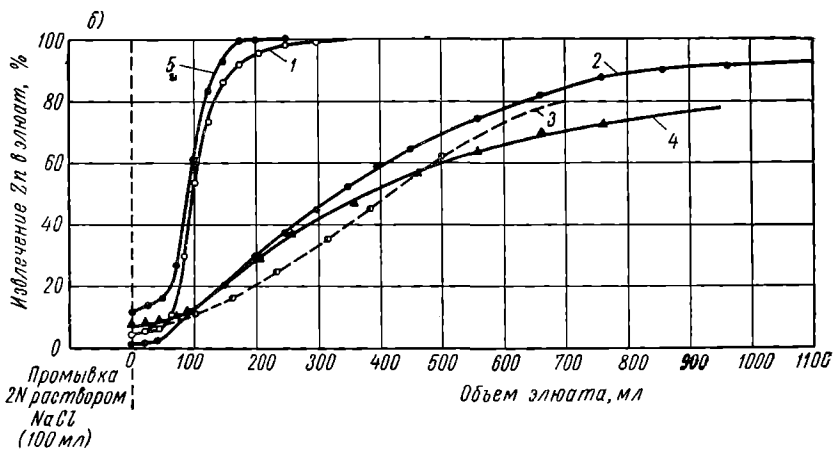
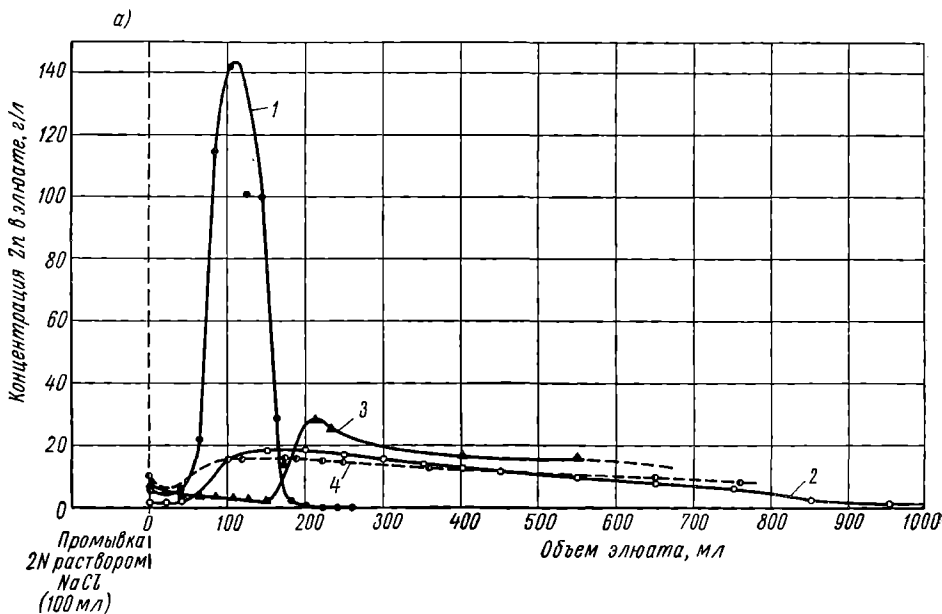


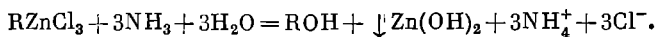
Рис. 3. Выходные кривые а и извлечение в раствор б при элюации цинка из анионита АВ-17 различными растворителями.

1 —  $\text{NH}_4\text{OH}$  (17%); 2 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{NaOH}$  (3N); 4 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3N); 5 —  $\text{NH}_4\text{OH}$  (20%).

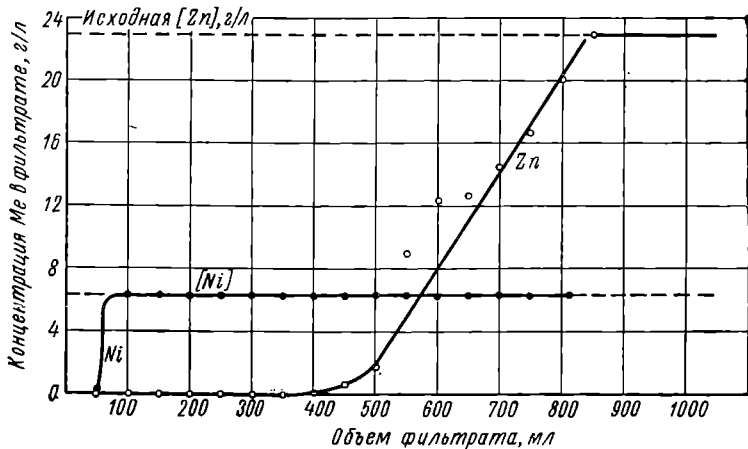
Совершенно очевидно, что рекомендовать анионит АВ-17 для разделения цинка и никеля с использованием аммиака для последующей элюации цинка можно лишь после изыскания способов дальнейшей переработки аммиачных растворов и регенерации аммиака.

Механизм элюации цинка аммиаком и определение теоретически необходимого расхода аммиака. Как было отмечено выше, элюация цинка юдным раствором аммиака протекает в две стадии. Наиболее вероятны (ва следующих варианта:

Вариант I. В первую стадию анионы цинка, сорбированные анионитом, вытесняются гидроксильными ионами. В результате анионит переходит в гидроксильную форму, а цинк образует осадок гидроокиси



а)



б)

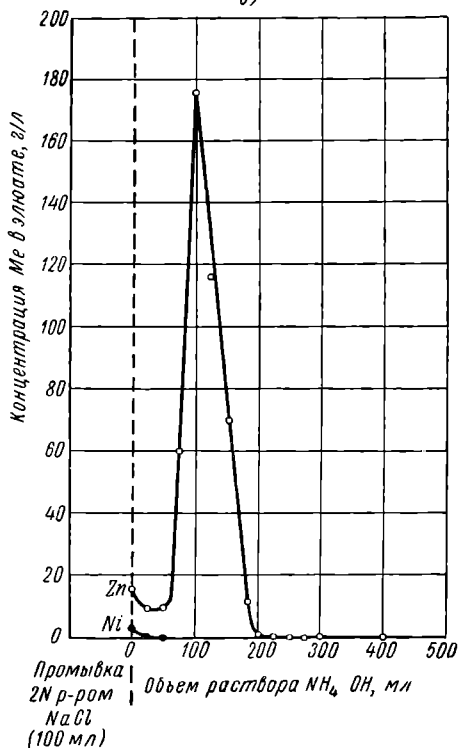
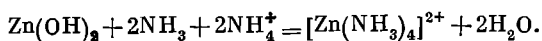
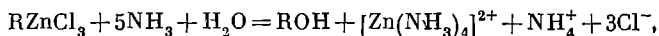


Рис. 4. Поглощение а металлов анионитом АВ-17 и элюация б раствором  $NH_3$  (20%).

Во вторую стадию гидроокись цинка растворяется в избытке аммиака с образованием аммиакатов

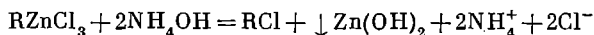


Суммарный процесс выражается уравнением

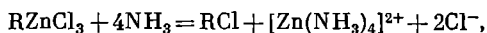


из которого следует, что теоретический расход аммиака при элюации составляет 5 моль на 1 моль цинка. Анионит в этом случае переходит в гидроксильную форму.

*Вариант II.* В первую стадию в присутствии аммиака хлоридный комплекс цинка разрушается и образуется его гидроокись. Благодаря высокой концентрации ионов хлора, анионит остается в солевой форме



Во вторую стадию гидроокись цинка растворяется в избытке аммиака с образованием аммиаката. Суммарный процесс выражается уравнением



из которого следует, что теоретический расход аммиака составляет 4 моль на 1 моль цинка, а анионит регенерируется в хлор-форме.

Для определения теоретического расхода аммиака необходимо определить, какой из двух предполагаемых механизмов процесса справедлив. Для этого были определены вещественный состав элюатов и его изменение в ходе процесса, а также форма регенерированного анионита.

Анионит АВ-17 (Cl-форма) предварительно был насыщен цинком путем пропускания через колонку 0,308 М раствора  $\text{ZnSO}_4$ , содержащего 1,92 N NaCl. Навеска анионита 86,7 г, с высотой слоя в колонке 30 см, скорость фильтрации раствора 1 мл/мин. Количество поглощенного цинка составило 13,55 г или 15,6% от веса ионита.

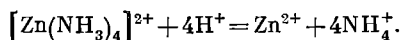
Анализ фильтрата показал, что 97,0% ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  остается в растворе (вместе с ионами никеля при разделении металлов).

При промывке анионита 2N раствором NaCl в раствор перешла часть механически задержанного цинка, ионы хлора и остатки ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (3%).

Таким образом, ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  в элюат попадать не должны.

Элюация цинка осуществлялась 18,7%-ным раствором аммиака. В каждой пробе элюата определялось содержание цинка, хлора и аммиака. Содержание цинка в пробах элюата меняется и достигает в двух пробах 118 г/л (рис. 5).\*

Содержание аммиака устанавливали титрованием соляной кислотой, которая расходуется на реакцию со свободным аммиаком ( $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ ) и на разрушение аммиаката цинка



Если в элюатах содержится хлористый аммоний, то указанным методом определить входящий в него аммиак невозможно. При элюации было задано 3,045 г-эква аммиака и получено в элюате и промывных водах 2,994 г-эква. Разница 1,7% связана, по-видимому, с неполной отмывкой анионита и частичной потерей  $\text{NH}_3$  на воздухе.

Количество аммиака, определенное в фильтратах, совпадает с заданным при элюации и, следовательно, в элюате практически отсут-

\* В предшествующих опытах при более высокой концентрации аммиака оно доходило до 180 г/л.

ствуют ионы аммония. Это служит подтверждением правильности второго варианта процесса элюации.

Содержание аммиака и хлора в пробах элюата меняется также в соответствии с указанным механизмом. В первых пробах элюата (рис. 5) аммиак полностью поглощается с образованием гидроокиси цинка и освобождением ионов хлора. При этом анионит переходит в солевую Cl-форму. При дальнейшем добавлении аммиака начинается растворение гидроокиси цинка в избытке  $\text{NH}_3$  с образованием аммиаката, переходящего в элюат. Эти процессы, как показали визуальные наблюдения, начинаются в верхней части колонки и, постепенно перемещаясь, заканчиваются в ее нижней части.

Основное количество ионов хлора выделяется в первых порциях элюата (рис. 5). В дальнейшем молярное отношение хлора к цинку в растворе остается меньше стехиометрического за счет появления гидроксильных ионов.

В равновесной пробе элюата на 1 моль цинка приходится около 4 моль аммиака и 2 моль хлора, что отвечает аммиакату состава  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Механически поглощенный анионитом аммиак практически полностью отмывается водой или раствором NaCl.

Таким образом, после элюации цинка аммиаком анионит регенерируется в Cl-форме и, как показали неоднократно проведенные опыты, его можно вновь использовать для поглощения цинка. Необходимо только предварительно удалить механически задержавшийся в анионите аммиак двух-трехкратной промывкой его раствором NaCl. Теоретический расход аммиака при элюации составляет 4 моль на 1 моль цинка.

**Выделение цинка из элюата, регенерация аммиака и хлора.** Существующие методы выделения металлов из аммиачных растворов основаны

на разрушении аммиакатов, как правило, весьма прочных соединений, особенно в присутствии избытка аммиака и солей аммония. Чаще выделение металлов осуществляется дистилляцией, позволяющей регенерировать аммиак и осадить металл в виде основных солей. Поскольку выделение основных солей происходит благодаря гидролизу аммиакатов, экономичность метода определяется главным образом содержанием металла в аммиачном растворе. В присутствии ионов сильных кислот (в случае  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  — ионов хлора) степень гидролиза аммиакатов зависит от концентрации этих ионов в растворе. При очень малых концентрациях степень гидролиза аммиакатов велика, однако перерабатывать подобные растворы дистилляцией невыгодно из-за большого удельного расхода пара. При высокой концентрации аммиаката степень гидролиза низкая, извлечение цинка в осадок не превышает 40%. При нагревании элюата

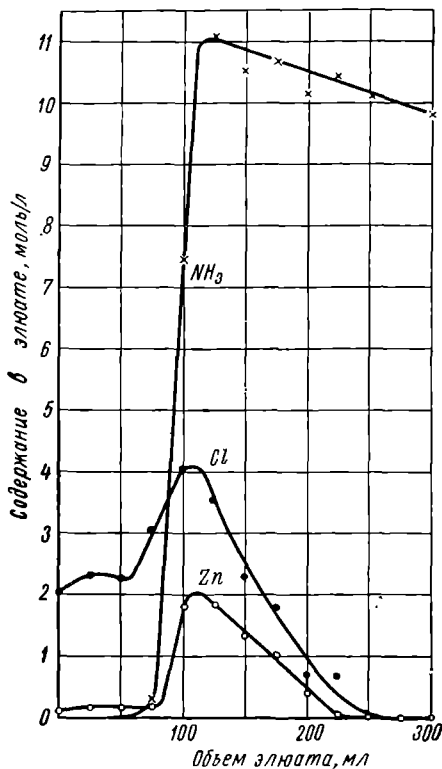
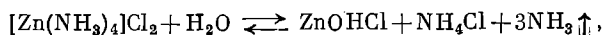


Рис. 5. Изменение состава фильтрата при элюации цинка аммиаком.

в течение 3 ч при 100° С, т. е. при практически полном удалении из раствора свободного аммиака, происходит кристаллизация содержащихся в растворе солей. Равновесие процессов гидролиза



благодаря высокой прочности аммиаката цинка (константа нестойкости  $2 \cdot 10^{-9}$ ), практически целиком смещено влево и основная соль цинка полностью растворяется даже в присутствии незначительных количеств аммиака. Избежать этого можно добавлением в элюат соды. При этом одновременно разлагаются аммиакат цинка

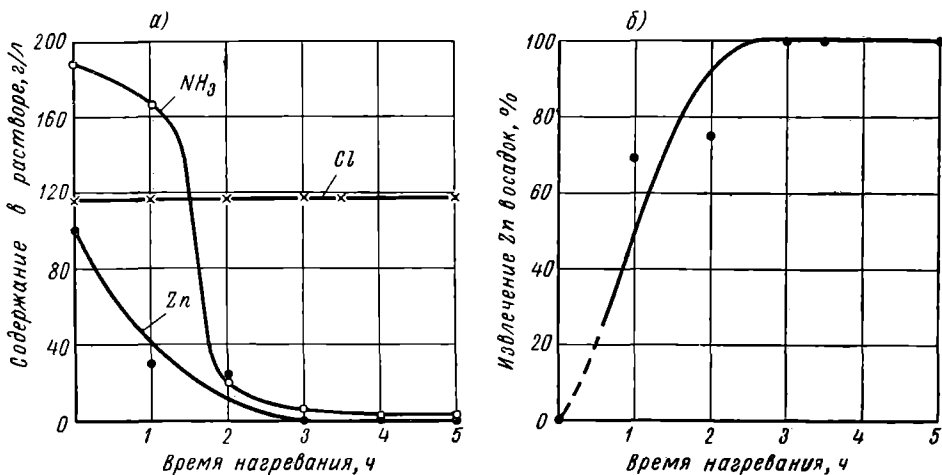
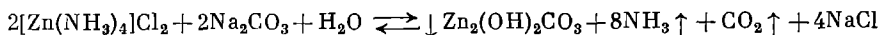
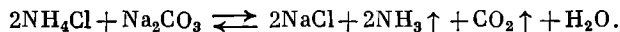


Рис. 6. Изменение состава раствора *a* и извлечение цинка в осадок *б* при нагревании элюата с содой.

и хлористый аммоний, получающийся при гидролизе  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ,



Эти процессы обратимы и могут быть смещены вправо лишь при удалении газообразных продуктов реакции — аммиака и углекислого газа. Для их осуществления требуется длительное нагревание раствора при температуре выше 70° С. Применение соды позволяет одновременно производить выделение из элюата цинка и утилизировать другие компоненты элюата — аммиак и хлор. Выделяющийся при нагревании раствора аммиак можно улавливать и направлять в оборот на элюацию цинка. В растворе после разложения содой аммиаката и хлористого аммония остается только NaCl. Этот раствор можно также направлять в оборот, используя NaCl для перевода цинка в анион  $\text{ZnCl}_2^-$ .

Теоретический расход соды, как видно из приведенных выше уравнений реакций, составляет 1 моль на 1 моль цинка в растворе, т. е. примерно 1,63 т/т цинка.

Процесс дистилляции изучали на элюате, содержащем 100,05 г/л Zn (3,06 N), 117,2 г/л Cl (3,3 N), 196 г/л  $\text{NH}_3$  (11,56 N).

Влияние продолжительности нагревания раствора на изменение его состава и извлечение цинка в осадок исследовали при расходе соды 2 г/г цинка в растворе и температуре 95—100° С. В результате установлено, что указанным методом достигается практически полное осаждение цинка

в виде основного карбоната (рис. 6). Для этого необходимо практически целиком удалить из раствора аммиак (на 97—98%) нагреванием раствора в течение 3 ч при 95° С. Осадок основной соли цинка получается тяжелым, крупнокристаллическим, он легко оседает и фильтруется. В фильтрах содержится главным образом NaCl. Содержание ионов хлора в растворе практически постоянно (рис. 6).

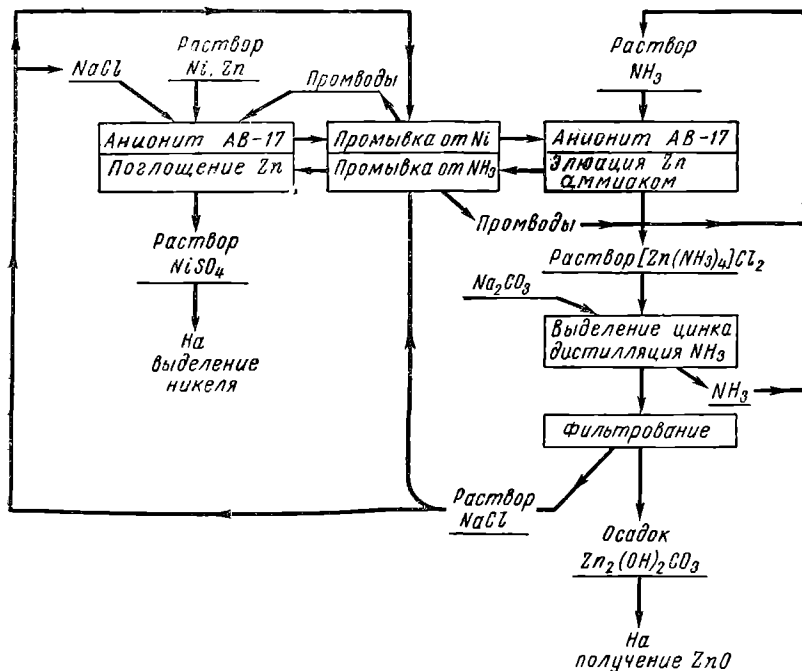


Рис. 7. Принципиальная схема разделения никеля и цинка с помощью анионита АВ-17.

Таким образом, переработка цинковых аммиачных растворов возможна при практически полной утилизации всех ценных компонентов.

Предлагаемая схема разделения цинка и никеля дана на рис. 7.

### Выводы

1. Разделение цинка и никеля с помощью катионита КБ-4-П2 невозможно, так как при этом непрочный комплексный хлоридный анион цинка разрушается с одновременным поглощением катионов никеля и цинка. Элюация этих металлов серной кислотой протекает также совместно.

2. Успешно разделить металлы можно анионитом АВ-17, поглощающим анионы  $ZnCl_3^-$ . Никель при этом остается в фильтрате. Небольшое количество никеля, механически увлеченное зернами ионита, легко вымывается 2N раствором NaCl. Полная динамическая обменная емкость анионита АВ-17 по цинку составляет 5,1 мг-экв/г.

3. С наибольшей скоростью и полнотой цинк можно элюировать аммиаком с получением элюатов с высоким содержанием цинка (до 180 г/л). Анионит при элюации регенерируется в Cl-форме. Теоретический расход аммиака при этом составляет 4 моль на 1 моль цинка (1,04 т/т), так как цинк переходит в элюат в виде аммиаката  $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ .

4. Выделение цинка из полученных аммиачных элюатов, а также регенерация аммиака и хлора осуществляются нагреванием их в течение 3 ч при 90—100° С и при введении соды (1 моль на 1 моль цинка в растворе).

5. Предложенная принципиальная технологическая схема разделения цинка и никеля с использованием анионита АВ-17 осуществима при герметизированной сорбционной аппаратуре и в этом случае связана с расходом только соды и пара.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

Д а в а н к о в А. Б., С а н т о И. Определение ионообменной способности понитов с помощью высокочастотного титрометра. Заводск. лабор., № 11, 1963.

С а л д а д з е К. М., П а ш к о в А. Б., Т и т о в В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 1960.

Я ц и м и р с к и й К. Б. Константы нестойкости комплексных соединений. Госхимиздат, 1960.

---