

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОЧИСТКИ НИКЕЛЕВЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ СВИНЦА И МАРГАНЦА СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

Были опробованы ряд промышленно выпускаемых сорбентов, изучены их емкостные характеристики и кинетические показатели. Исследовано влияние концентрации фонового электролита и температуры. Выбран оптимальный сорбент.

Several commercially available sorbents were tested. Their capacitive and kinetic characteristics along with an effect of base electrolyte concentration and temperature were studied. The optimal sorbents were defined.

Качество электролитных никеля и кобальта в значительной степени определяется составом раствора, из которого ведут электролиз. Особенно жестко нормируется содержание в металлах и, соответственно, в электролите таких элементов, как свинец, цинк, мышьяк, сурьма, висмут. Кроме того, в электролите должна быть ограничена концентрация марганца из-за вредного влияния на анодный процесс при электроэкстракции из хлоридных сред.

На основании анализа научно-технической литературы по вопросам очистки никелевых и кобальтовых электролитов от марганца и свинца можно выделить следующие группы способов: осадительные, сорбционные, экстракционные. Во многих случаях хорошие результаты при удалении микропримесей дают сорбционные технологии.

Анализ состояния ионов Pb (II) и Mn (II) в хлоридных растворах никеля и кобальта показывает, что Pb (II) в широком диапазоне концентраций основного металла (выше 30 г/дм³) находится в виде анионных хлорокомплексов. Марганец же образует анионные формы только в сильно концентрированных электролитах (выше 180 г/дм³ основного металла). Настолько различные свойства примесных ионов делают затруднительным их совместное удаление сорбентом одного типа. Поэтому схема очистки хлоридных растворов от Pb и Mn с исполь-

зованием сорбционных технологий представляется двухступенчатой: на одной из стадий происходит сорбционное извлечение свинца, а на другой – гидролитическое удаление марганца.

По имеющимся данным [1-4], наиболее избирательно в хлоридных растворах свинец поглощают смолы, содержащие определенные формы вторичных аминогрупп, например на основе полиэтиленполиаминов.

Нами были опробованы ряд слабоосновных смол и сорбентов с комплексобразующими функциональными группами, а также твердых экстрагентов (ТВЭКСов). Основные характеристики использованных сорбентов приведены в табл.1.

Важными факторами, влияющими на емкость указанных сорбентов по свинцу, являются концентрация фонового электролита и температура. Оптимальным условием извлечения свинца с использованием анионитов является диапазон концентраций хлорид-ионов 1,5-2,5 моль/дм³, что соответствует содержанию металлов (кобальт, никель) 45-75 г/дм³. Увеличение температуры ухудшает сорбцию, снижается емкость анионитов по свинцу, что, вероятнее всего связано с повышением прочности хлоридных комплексов.

Исследования показали, что изотермы сорбции с практически приемлемой точностью можно считать линейными для большинства опробованных сорбентов.

Таблица 1

Основные характеристики опробованных ионитов

Ионит*	Матрица		Функциональные группы	Емкость по иону, ммоль/г (хлоридная форма в воде)
	Основа	Тип**		
A1	Стирол, ДВБ***	М	Третичный амин	5,0
A2	Стирол, ДВБ	М	Диэтилентриамин	3,3
A3	Стирол, ДВБ	М	Циклогексиламин	3,1
A4	Акрилат, ДВБ	М	Триэтилентетрамин	3,0
A5	Акрилат, ДВБ	Г	Этилендиамин	6,7
A6	Акрилат, ДВБ	Г	Аминогруппы	4,1
A7	Акрилат, ДВБ	М	Первичный, вторичный амин	3,1
A8	Эпоксиполиамин	Г	Эпоксиполиамин	3,1
T1	Стирол, специальная сшивка	Т	Дигексилсульфид (ТВЭКС)	3,9
T2	Стирол, специальная сшивка	Т	Триизобутилфосфинсульфид (ТВЭКС)	3,7
A9	Стирол, ДВБ	М	Тиокарбамидные	3,22
K1	Стирол, ДВБ	М	Аминофосфорно-кислотные	3,5 (Н-форма)
K2	Стирол, ДВБ	М	Фосфорно-кислотные	4,7 (Н-форма)
K3	Стирол, ДВБ	М	Тиоловые	3,0 (Н-форма)

* Сорбенты марок А – аниониты, К – катиониты, Т – ТВЭКСы.

** Тип М – макропористая матрица; тип Г – гелевая; тип Т – специально сшитая пористая матрица-носитель экстрагента.

*** ДВБ – дивинилбензол.

Таблица 2

**Характеристики распределения при сорбции Pb из никелевых (кобальтовых) хлоридных растворов
различными ионообменными смолами (20 °С, pH3, концентрация $C_{Ni(Co)} = 100$ г/дм³,
коэффициенты распределения рассчитаны на сухие навески сорбентов)**

Ионит	D_{Pb}		Ионит	D_{Pb}	
	дм ³ /г	см ³ /см ³		дм ³ /г	см ³ /см ³
T1/T2	<0,001		A1	0,034	7,2
K2	0,009	2,2	A8	0,11	39
A5	0,018	3,0	A6	0,16	46
K1	0,025	8,1	A2	0,20	61
A9	0,010	3,6	K3	0,23	74
K5	0,025	8,5	A7	0,44	142
A3	0,024	8,7	A4	0,46	155

Были рассчитаны значения коэффициента распределения D_{Pb} при сорбции из модельных растворов различными ионообменными смолами (табл.2). Очевидно, что наиболее высокой емкостью по свинцу обладают аниониты А4 и А7.

Исследование поведения марганца в системах с данными сорбентами дало ожидаемый результат: одновременное извлечение Mn и Pb не достигается ни на одном из изученных материалов, в связи с чем необ-

ходима отдельная операция по выводу марганца из электролита.

Приведенные в работе данные по опробованию анионитов различных классов подтвердили, что сорбенты с функциональными группами на основе полиэтиленполиаминов обладают хорошими сорбционными характеристиками по отношению к ионам свинца в хлоридных растворах. Наилучшие результаты получены для анионитов на основе триэтилентетрамина. Оптимальными усло-

виями извлечения свинца с использованием анионитов являются диапазон концентраций хлорид-ионов 1,5-2,5 моль/дм³ и проведение процесса при нормальной температуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1521785. МКИ С22В 13/04. Способ извлечения свинца из солянокислых растворов / С.А.Ильичев, Б.К.Радионон, Л.И.Галкова и др. (СССР). № 4344207/23-02; Заявл.: 15.12.87; Опубл.: 15.11.89. Бюл. № 42. С.6.

2. Борбат В.Ф. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта / В.Ф.Борбат, И.Ю.Лещ. М.: Металлургия, 1976. 360 с.

3. Колонина Н.П. Удаление малых количеств меди, свинца и цинка из никелевых и кобальтовых хлоридных растворов методом ионного обмена // Журн. прикл. химии. 1960. Т.33. № 16. С.2475-2480.

4. Плешков М.А. Выбор сорбента для очистки кобальтовых хлоридных растворов от микропримесей свинца и меди / М.А.Плешков, Н.А.Соколова, Б.Э.Затицкий // Материалы II межд. конф. «Металлургия цветных и редких металлов» / ИХХТ СО РАН. Красноярск, 2003. Т.2. С.273-274.