

УДК 66.08.546.6

DOI: 10.15372/KhUR20150308

Сорбция индия, железа и цинка из многокомпонентных систем на аминорифосфоновых смолах

К. Л. ТИМОФЕЕВ, А. В. УСОЛЬЦЕВ, Г. И. МАЛЬЦЕВ, И. Л. ТУТУБАЛИНА

ОАО “Уралэлектромедь”,
ул. Ленина, 1, Верхняя Пышма 624091 (Россия)E-mail: mgj@elem.ru

(Поступила 15.01.15; после доработки 13.04.15)

Аннотация

Исследована сорбция ионов индия, железа (III) и цинка из монокомпонентных растворов в широком интервале кислотности (4–500 г/дм³ H₂SO₄) на слабокислотных катионитах с функциональными группами Purolite S955 (дифосфоновая (–PO₃H₂)₂), сульфоновая (–SO₃H), карбоксильная (–COOH), Lewatit TP260 (CH₆NO₃P – аминорифосфоновая), Lewatit TP272 (бис-(2,4,4)триметилпентилфосфинная – C₁₆H₃₅O₂P). Установлено, что величина сорбции ионов индия и железа (III) остается неизменно высокой (88–99 %), степень извлечения ионов цинка (4–350 г/дм³ H₂SO₄) снижается в интервалах 87.0–2.0 % (S955) и 56.0–0.1 % (TP260), а ионов железа (II) (4–150 г/дм³ H₂SO₄) – с ~100 до ~50 %. Из многокомпонентного раствора (C₀ = 4.4 ммоль/дм³; 100 г/дм³ H₂SO₄; Ж/Т = 8; τ = 25 мин) индий лучше всего отделяется от железа (D_p = 2.8) и цинка (D_p = 7.2) на ионите Purolite S955 – степень извлечения достигает 95 %. Благодаря этому слабокислотный катионит Purolite S955 можно использовать в процессах селективного выделения индия сорбцией из кислых растворов выщелачивания цинковых концентратов.

Ключевые слова: сорбция, индий, железо, цинк, коэффициент разделения

ВВЕДЕНИЕ

На предприятиях черной и цветной металлургии образуются различные по составу технологические растворы, содержащие ионы редких, тяжелых и цветных металлов. Так, основным источником получения индия (не менее 60 %) служат именно технологические материалы – растворы выщелачивания цинковых концентратов, полученных при обогащении полиметаллических руд следующего состава, г/дм³: In 0.2–0.3, Zn 27–34, Fe 10–14, Cu 3.0–7.5, As 1.0–1.5, Al 0.7–1.4, Sb 0.07–0.1, Sn 0.005–0.010, Cd 0.6–1.1, Si 0.8–1.5, SO₄²⁻ 200–240 [1]. Для извлечения индия технологические растворы обычно подвергают экстракции с использованием монокарбонных и фосфорных кислот [2], однако этот процесс характеризуется рядом существенных недостатков:

сильная зависимость от качества исходного сырья, трудоемкость операций, образование эмульсии кремниевой кислоты, потери экстрагента с водным раствором [3]. В этом плане перспективен ионообменный способ, широкое применение которого обеспечивается появлением селективных сорбентов с фосфорорганическими функциональными группами и твердые экстрагенты (ТВЭК). Последние позволяют количественно извлекать индий из зашламленных растворов с высоким содержанием геля кремниевой кислоты и концентрацией серной кислоты до 1500 г/дм³ [4–6].

Цель проведенных исследований – выявление условий селективного выделения индия из многокомпонентных модельных растворов с использованием аминорифосфоновых смол и оценка возможности их использования при переработке технологических растворов.

ТАБЛИЦА 1

Основные физико-химические свойства исследованных смол и экстрагента

Показатели	Purolite S955	Lewatit TP260	Lewatit TP272
Тип катионита	Слабокислотный	Слабокислотный	ТВЭКС
Функциональная группа	Дифосфоновая ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) Сульфоновая ($-\text{SO}_3\text{H}$) Карбоксильная ($-\text{COOH}$)	Аминометил- фосфоновая ($\text{CH}_6\text{NO}_3\text{P}-$)	Бис-(2,4,4)триметил- пентилфосфиновая ($\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{P}-$)
Матрица	Сшитый полимер	Сшитый полимер	Сшитый полимер
Гранулы, мм	0.4–0.5	0.4–0.5	0.4–0.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные электролиты, содержащие индий, железо (II) и цинк, готовили растворением точных навесок металлического индия в серной кислоте, препаратов солей (квалификация “х. ч.”) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – в дистиллированной воде. Для получения растворов железа (III) окисляли растворы железа (II) пероксидом водорода [7–9]. Концентрация ионов металлов в моно- и поликомпонентных растворах изменялась в интервале 0.3–0.9 г/дм³, кислоты – в пределах 4–500 г/дм³ H_2SO_4 .

Основные физико-химические свойства исследованных смол представлены в табл. 1.

Кривые сорбции ионов металлов на смолах фракции 0.4–0.5 мм строили по исходным данным, полученным при температуре 298 К методом переменных объемов при соотношении Ж/Т = 5–500. Общая продолжительность

контакта смолы с раствором составляла 2 сут. Далее определяли остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционным методом [10] с использованием прибора AA-7000 Shimadzu (Япония).

Кинетику сорбции ионов металлов изучали методом ограниченного объема из растворов, содержащих 4.4 ммоль/дм³ In^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и 4–5 г/дм³ H_2SO_4 ; Ж/Т = 200, температура 298 К. Для устранения внешнедиффузионных ограничений, связанных с переносом сорбтива из объема раствора к поверхности пленки жидкости, покрывающей зерна сорбентов, скорость вращения мешалки ω поддерживали на уровне 5 с⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим зависимость равновесной сорбции ионов металлов при Ж/Т = 8 от концент-

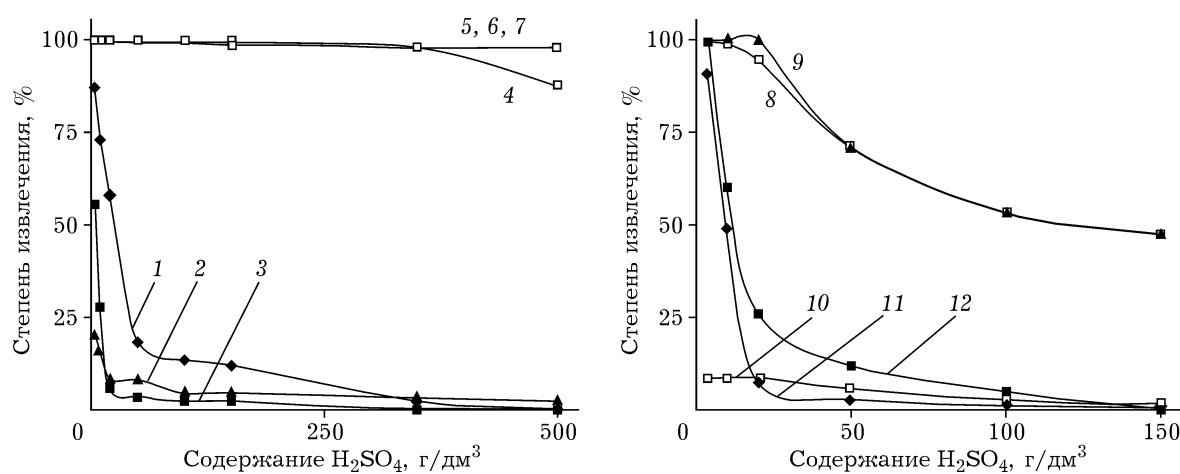


Рис. 1. Зависимость извлечения ионов металлов ($C_0 = 6$ ммоль/дм³) от кислотности растворов на ионитах S955 (1, 4, 6, 8), TP260 (2, 5, 7, 9), TP272 (3, 10–12): 1–3 – цинк, 4, 5 – индий, 6, 7 – железо (III), 8–10 – железо (II), 11 – железо (III), 12 – индий.

ТАБЛИЦА 2

Зависимость степени извлечения индия, железа и цинка от расхода ионитов, %

Соотношение Ж/Т	Lewatit TP260		Purolite S955		Lewatit TP272		
	Fe	In	Fe	In	Zn	Fe	In
10	99.8	99.8	99.2	98.3	16.7	78.7	98.3
50	83.5	88.5	78.0	43.5	6.9	32.6	30.2
100	52.5	43.5	40.0	17.4	2.2	26.1	7.0
200	35.0	37.0	40.0	6.5	5.1	26.1	7.0
300	27.5	28.3	32.5	19.6	6.5	23.9	0
500	22.5	21.7	30.0	19.6	2.9	21.7	0

рации серной кислоты из монокомпонентных модельных растворов с исходной концентрацией $Me^{Z+} = 6$ ммоль/дм³. Установлено, что с увеличением кислотности раствора от 4–100 до 400–750 г/дм³ H₂SO₄ степень извлечения индия сорбентом S955 снижается незначительно – с ~99 до ~88 % (рис. 1, а, кривая 4), а в случае смолы TP260 она не изменяется и достигает почти 99 % (кривая 5). Сорбция железа (III) указанными ионитами достигает 99 % (кривые 6, 7). Для твердого экстрагента TP272 степень извлечения железа (III) и индия снижается с 90–99 % практически до нуля при повышении концентрации серной кислоты с 4 до 150 г/дм³.

Сорбция двухзарядных катионов цинка и железа на исследованных смолах зависит от кислотности растворов в большей степени по сравнению с трехзарядными катионами индия и железа. При концентрации H₂SO₄ 4–350 г/дм³ степень извлечения Zn²⁺ снижается в пределах 87–2.0 % на S955, 56–0.1 % на TP260 и 20–0.1 % на TP272 (см. рис. 1, а, кривые 1–3). При увеличении концентрации серной кислоты с 4 до 150 г/дм³ сорбция ионов железа (II) уменьшается в интервалах 99.0–47.0 % для

S955, 90–45.0 % – для TP260 и 9.0–0.1 % – для TP272 (см. рис. 1, б, кривые 8–10).

Высокие показатели сорбции ионов индия и железа (III) на смолах Purolite S955 и Lewatit TP260 в широком диапазоне кислотности (до 400–750 г/дм³ H₂SO₄), по-видимому, обусловлены их способностью к координации и образованию комплексов с полярными (фосфоновыми) группами сорбентов [11, 12].

Таким образом, при восстановлении ионов железа (III) до железа (II) смолы Purolite S955 и Lewatit TP260 можно рекомендовать для эффективной сорбции индия из кислых растворов (содержание H₂SO₄ более 200 г/дм³), где степень извлечения железа (II) гораздо ниже по сравнению с индием.

Установлено, что из трехкомпонентной системы In–Fe(III)–Zn на всех исследованных ионитах при Ж/Т = 10 степень извлечения индия превышает 98 %; железо (III) на TP260 и S955 сорбируется примерно на 99 %, а на TP272 – на 78.7 % (табл. 2). Сорбция цинка, несмотря на его высокое содержание в исходном растворе, наблюдается только на S955 и не превышает 17 %.

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты распределения K_p и разделения ионов In³⁺ и Fe³⁺ (D_p In/Fe) в системе In–Fe(III)–Zn

Соотношение Ж/Т	Purolite S955			Lewatit TP260			Lewatit TP272		
	$K_p \cdot 10^3$		D_p	$K_p \cdot 10^3$		D_p	$K_p \cdot 10^3$		D_p
	Fe	In		Fe	In		Fe	In	
10	1.17	0.58	0.50	3.99	4.59	1.15	0.02	0.58	27.55
50	0.18	0.04	0.22	0.25	0.38	1.52	0.01	0.02	2.12
100	0.07	0.02	0.32	0.11	0.08	0.70	<0.01	0.01	1.74
200	0.13	0.01	0.11	0.11	0.12	1.09	0.01	0.02	1.74
300	0.14	0.07	0.51	0.11	0.12	1.04	<0.01	<0.01	–
500	0.21	0.12	0.57	0.15	0.14	0.96	<0.01	<0.01	–

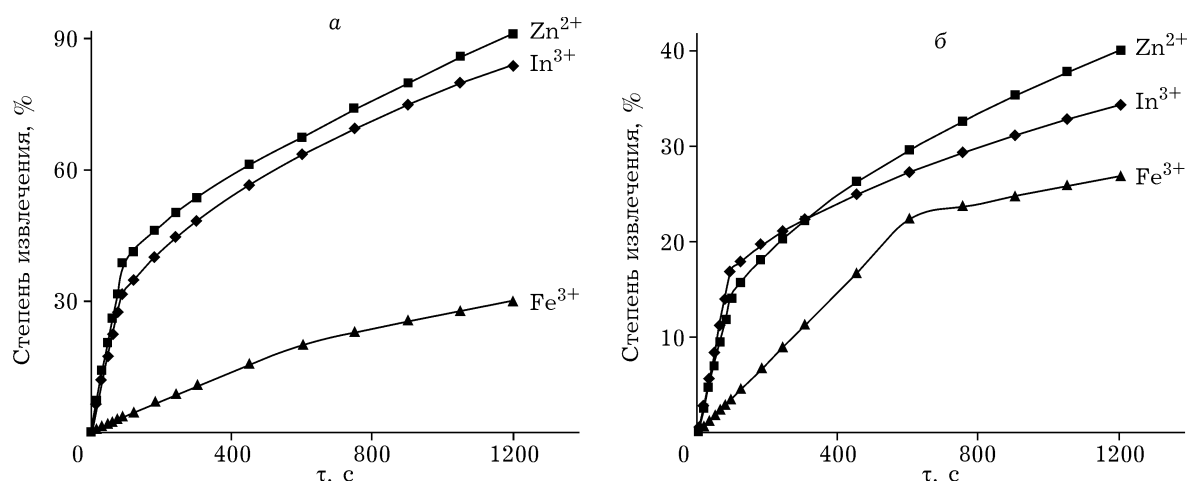


Рис. 2. Зависимость извлечения ионов металлов из растворов ($C_0 = 4.4$ ммоль/дм³; 5 г/дм³ H₂SO₄) на смолах S955 (а) и TP260 (б) от продолжительности процесса τ .

Лучшее разделение железа и индия в трехкомпонентной системе ($D_p = 1.15-1.52$) наблюдается для ионита TP260 при $Ж/Т = 10-50$ (табл. 3).

Высокий коэффициент разделения индия и железа для смолы TP272 ($D_p = 27.55$) обусловлен невысокой сорбируемостью ионов железа (III) из трехкомпонентного раствора и, соответственно, низким коэффициентом распределения ($K_p = 0.02$).

Для выявления условий селективного выделения индия из многокомпонентных модельных растворов с использованием аминофосфоновых смол S955 и TP260, которые обладают высокой емкостью по ионам In³⁺ и Fe³⁺, и оценки возможности их использования при переработке технологических растворов исследована кинетика сорбции индия, железа (III) и цинка.

Для обработки кинетических кривых (рис. 2) применили известные уравнения моделей псевдопервого (1) и псевдвторого (2) порядка [13–15]:

$$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\infty - k_1 \tau \quad (1)$$

$$\tau/a_\tau = 1/[(\sigma a_\infty^2) + (1/a_\infty)\tau] \quad (2)$$

где a_∞ и a_τ – количество сорбата на единицу массы смолы в состоянии равновесия ∞ и в момент времени τ соответственно, ммоль/г; τ – продолжительность процесса, с; $F = a_\tau/a_\infty$ – относительная степень сорбции; k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, равная тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости в координатах $\ln(a_\infty - a_\tau) - \tau$; σ – кинетический коэффициент модели псевдвторого порядка, г/(ммоль · с); $k_2 = \sigma a_\infty$ – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка, равная тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости в координатах $F/(1 - F) - \tau$ (табл. 4).

Высокие коэффициенты детерминации ($R_i^2 = 0.9$) свидетельствуют о том, что для описания химической стадии процесса сорбции “сорбтив – сорбат” корректно применять модель как псевдопервого порядка, так и

ТАБЛИЦА 4

Параметры кинетических моделей сорбции ионов металлов

Сорбтивы	Сорбат	a_∞ , ммоль/г	Псевдопервый порядок		Псевдвторой порядок	
			$k_1 \cdot 10^3$, с ⁻¹	R_1^2	$k_2 \cdot 10^3$, с ⁻¹	R_2^2
S955	Индий	1.05	1.40	0.981	3.34	0.985
	Железо (III)	0.85	0.31	0.990	0.37	0.996
	Цинк	0.66	1.72	0.972	3.85	0.974
TP260	Индий	0.75	0.29	0.861	0.368	0.897
	Железо (III)	0.53	0.28	0.949	0.341	0.957
	Цинк	0.35	0.38	0.941	0.510	0.967

псевдovторого порядка, которая учитывает возможность межмолекулярных взаимодействий “сорбат – сорбат” в исследуемых системах.

Можно предположить, что на скорость диффузии ионов металлов в фазе смолы и, следовательно, на общую скорость сорбции влияют такие факторы, как радиус гидратированного иона, его заряд и подвижность. В частности, сродство ионов к сорбенту снижается с уменьшением кристаллографического размера, увеличением заряда и, как следствие, с увеличением радиуса гидратированного иона [16]. Радиусы гидратированных ионов убывают в ряду от железа к цинку [17, 18], $r_r \cdot 10^{-8}$ см: Fe^{3+} (5.1–5.4) > In^{3+} (4.6–4.9) > Zn^{2+} (3.2–3.4) соответственно. Напротив, скорость сорбции ионов металлов, согласно константам k_1 и k_2 , возрастает от железа к цинку (табл. 4).

Константы скорости сорбции ионов индия и цинка на смоле S955 значительно выше по сравнению с железом (III) и аналогичными показателями для смолы TP260.

При сорбции ионов металлов из кислых многокомпонентных растворов ($C_0 = 4.4$ ммоль/дм³; 100 г/дм³ H₂SO₄; Ж/Т = 8) на смоле S955 в течение 25 мин степень извлечения индия составила почти 95 %, железа (III) – 33 %, цинка – 13 % (рис. 3). При этом для индия, железа и цинка $K_p \cdot 10_3 = 4.1, 155.2, 1.2$ соответственно; D_p для In/Fe равен 2.8, для In/Zn – 7.2.

Увеличение коэффициентов разделения ионов металлов ($D_p = 2.8$ –7.2) на смоле S955

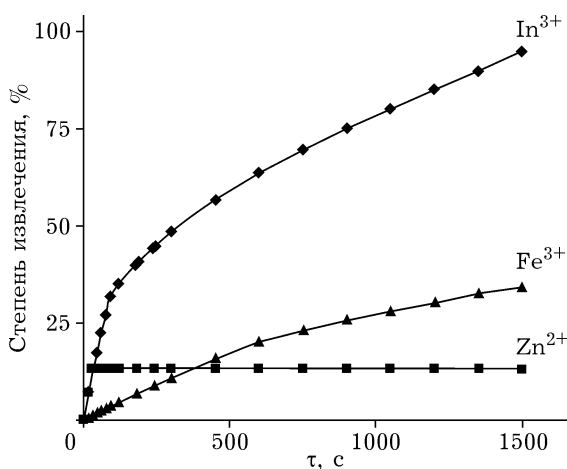


Рис. 3. Зависимость извлечения ионов металлов из растворов (Ж/Т = 8; $C_0 = 4.4$ ммоль/дм³; 100 г/дм³ H₂SO₄) на смоле S955 от продолжительности процесса.

достигнуто за счет повышения кислотности многокомпонентного раствора (100 г/дм³ H₂SO₄) и оптимизации продолжительности проведения процесса ($\tau = 25$ мин).

Десорбцию ионов металлов (не менее 95 %) из фазы смолы S955 осуществляли в динамическом режиме двумя условными объемами элюента – р-ра 4 М HCl – с удельной часовой скоростью $0.5V_{эл}/V_{сорб}$. В результате получена товарная фракция элюата с содержанием индия 3.08, цинка 0.28, железа (III) 0.53 г/дм³.

ВЫВОДЫ

1. Достигнута высокая (88–99 %) сорбция ионов индия и железа (III) из монокомпонентных растворов в широком интервале кислотности (4–500 г/дм³ H₂SO₄) на слабокислотных катионитах с функциональными группами Purolite S955 (дифосфоновая (–PO₃H₂)₂, сульфоновая (–SO₃H), карбоксильная (–COOH)), Lewatit TP260 (CH₆NO₃P – аминотетрафосфоновая); степень извлечения ионов цинка при концентрации H₂SO₄ 4–350 г/дм³ снижается в интервалах 87.0–2.0 % (S955) и 56.0–0.1 % (TP260), а ионов железа (II) (4–150 г/дм³ H₂SO₄) – с ~100 до ~50 %.

2. Для твердого экстрагента TP272, содержащего бис-(2,4,4)триметилпентилфосфиную кислоту (C₁₆H₃₅O₂P), извлечение трех- и двухзарядных ионов индия, железа и цинка снижается с 90–99 % практически до нуля при повышении концентрации серной кислоты с 4 до 150 г/дм³.

3. При выделении ионов металлов из многокомпонентных растворов на смоле S955 константы скорости сорбции индия и цинка по модели псевдovторого порядка ($k_2 = (3.34$ – $3.85) \cdot 10^{-3}$ с^{–1}) значительно больше по сравнению с железом (III) ($k_2 = 0.37 \cdot 10^{-3}$ с^{–1}); для смолы TP260 константы скорости сорбции измеримы по величине для всех ионов металлов ($k_2 = (0.34$ – $0.51) \cdot 10^{-3}$ с^{–1}).

4. При степени извлечения индия из многокомпонентного раствора ($C_0 = 4.4$ ммоль/дм³; 100 г/дм³ H₂SO₄; Ж/Т = 8; $\tau = 25$ мин) 95 % он лучше всего отделяется от железа ($D_p = 2.8$) и цинка ($D_p = 7.2$) на ионите S955. Благодаря этому слабокислотный катионит

Purolite S955 можно использовать в процессах селективного выделения индия сорбцией из кислых растворов выщелачивания цинковых концентратов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Яценко С. П. Индий. Свойства и применение. М.: Наука, 1987. 256 с.
- 2 Казанбаев Л. А. Исследование и разработка прогрессивной, комплексной, экологически безопасной технологии получения компактного и порошкового индия из цинкового сырья: Дис... д-ра техн. наук. Челябинск, 2002. 300 с.
- 3 Солдатов В. С., Бычков В. А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
- 4 Maeda H., Egawa H. // *J. Appl. Polymer Sci.* 1991. Vol. 42, Iss. 3. P. 737–741.
- 5 Fortes M. C. B., Martins A. H., Benedetto J. S. // *Minerals Eng.* 2003. Vol. 16, Iss. 7. P. 659–663.
- 6 Araneda C., Fonseca C., Sapag J. // *Separation and Purification Technology.* 2008. Vol. 63, Iss. 3. P. 517–523.
- 7 Лазарев А. М., Харламов И. П., Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
- 8 Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 311 с.
- 9 Коростелев П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.
- 10 ГОСТ Р 54920–2012. Концентраты цинковые. Атомно-абсорбционный метод определения меди, свинца, кадмия, кобальта, железа, калия, натрия, золота, серебра, индия, кальция и магния. М.: Стандартинформ, 2014. 18 с.
- 11 Бусыгина Н. С. Экстракционное извлечение и концентрирование галлия и индия фосфорорганическими кислотами и их смесями: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2008. 162 с.
- 12 Радионов Б. К., Мальцев Г. И. Индий в водных растворах. Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ. GmbH & Co. KG, 2014. 352 с.
- 13 Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
- 14 Cheung W. H., Ng J. C. Y., McKay G. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. Vol. 78, No. 5. P. 562–571.
- 15 Неудачина Л. К., Петрова Ю. С., Засухин А. С. // *Аналитика и контроль.* 2011. Т. 15, № 1. С. 87–95.
- 16 Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М.: Мир, 1972. 404 с.
- 17 Балданова Д. М., Танганов Б. Б. Плазменно-гидродинамическая концепция состояния ионов в растворах электролитов в оценке некоторых свойств. М.: Изд-во “Академия Естествознания”, 2012. 324 с.
- 18 Балданов М. М., Балданова Д. М., Жигжитова С. Б., Танганов Б. Б. // *Докл. АН ВШ РФ.* 2006. № 2(7). С. 32–38.