

СЕЛЕКТИВНАЯ ДЕСОРБЦИЯ АМИНО-КАРБОКСИЛЬНЫХ АМФОЛИТОВ

Тимофеев К.Л.¹, Набойченко С.С.², Лебедь А.Б.¹, Акулич Л.Ф.¹

¹ ОАО «Уралэлектромедь» (624091, Россия, Свердловская область, г. Верхняя Пышма, Ленина, 1), e-mail: k.timofeev@elem.ru

² ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19)

Одним из ключевых условий эффективного использования ионообменных смол является обеспечение полной регенерации материалов с получением концентрированных элюатов. В работе представлены результаты исследований десорбции аминокарбоксильного амфолита Lewatit TP 207 соляной и серной кислотами. Установлено, что в условиях насыщения ионита по цинку до прорыва значительную часть емкости занимают ионы кальция, которые в процессе регенерации десорбируются в первую очередь. Обнаружено, что наиболее эффективным элюентом для десорбции цинка является 15%-ная серная кислота: степень десорбции – 99,4%, средняя концентрация цинка в товарном регенерате – 20-22 г/дм³.

Ключевые слова: десорбция, аминокарбоксильный амфолит, селективность.

SELECTIVE DESORPTION OF IDA-ION-EXCHANGE RESINS

Timofeev K.L., Naboitchenko S.S.¹, Lebed A.B.¹, Akulich L.F.¹

¹ JSC «Uralelectromed» (624091, Russia, Sverdlovsk region, Verchnya Pyshma, Lenina, 1), e-mail: k.timofeev@elem.ru

² «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin» (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira, 19)

One of the key conditions of effective application of ion-exchange resin is ensuring of full materials regeneration producing concentrated elutes. The results of desorption investigations of IDA-resin Lewatit TP 207 by hydrochloric and sulphuric acids are presented in article. It was established that under the conditions of ion-exchanger saturation until breakthrough the ions of calcium, cover significant part of capacity and during the regeneration process desorb primarily. It was revealed that the most effective eluent of zinc desorption is 15% sulphuric acid: desorption degree – 99,4%, the average concentration in industrial reclaim – 20-22 g per dm³.

Key words: desorption, IDA ampholyte, selectivity.

Введение

Известны разнообразные методы десорбции сорбентов комплексообразующими реагентами, растворенным углекислым газом, электрохимическими способами [1; 4; 7].

Однако при десорбции большинства ионообменных материалов наиболее технологически приемлемыми являются растворы минеральных кислот с учетом их доступности.

Аминокарбоксильные амфолиты успешно применяют, в частности, и в процессах глубокой очистки сточных вод с повышенным содержанием катионов жесткости. Эффективная десорбция данных материалов может обеспечить рациональное разделение поглощенных элементов с последующей реализацией товарных элюатов.

Методика исследований и материалы

Использовали amino-карбоксильный амфолит Lewatit TP 207, успешно испытанный для извлечения цветных металлов из предварительно нейтрализованных шахтных вод, следующего состава, мг/дм³: [Cu] – 0,001-0,34, [Zn] – 1,1-19,4, [Fe]<0,1, [Ca] – 231-410, [Mg] – 41,5-159, [SO₄²⁻] – 800-1500; pH – 6,4-8,7. Процесс ионообменной доочистки заключался в фильтровании нейтрализованной воды через ионит объемом 1 дм³, загруженный в две последовательно соединенные сорбционные колонны (по 0,5 дм³). Завершали эксперимент при достижении проскока по цинку в очищенную воду (>0,01 мг/дм³) и выводили ионит на регенерацию.

Был исследован процесс десорбции amino-карбоксильного амфолита серной и соляной кислотами с концентрацией 150 г/дм³. Скорость подачи элюента – 1 удельный объем/час, состав элюатов контролировали через 0,2 удельного объема ионита атомно-адсорбционным методом на приборе Percin Elmer «AAnalyst 100». Концентрацию кислоты определяли титрованием.

Результаты и обсуждение

Десорбция ионита соляной кислотой

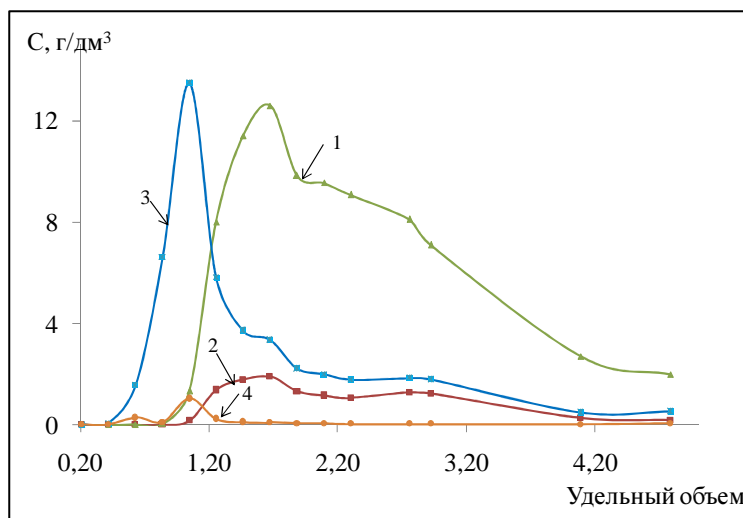


Рисунок 1. Выходные кривые десорбции ионита Lewatit TP 207 соляной кислотой (I ступень): 1 – цинк; 2 – медь; 3 – кальций; 4 – магний.

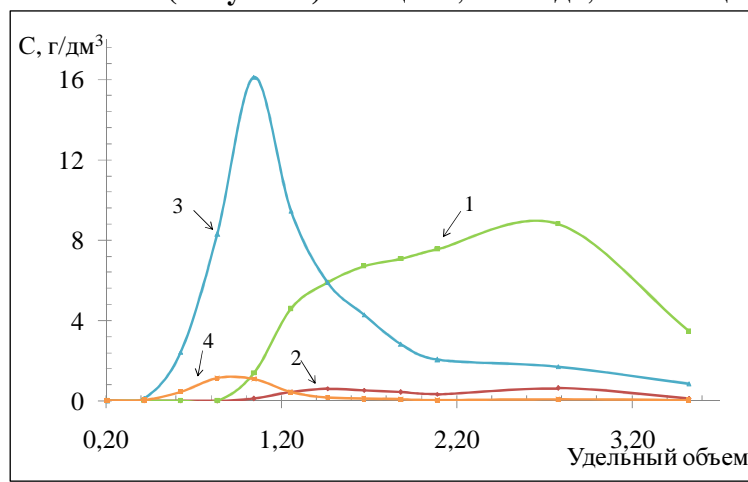


Рисунок 2. Выходные кривые десорбции ионита Lewatit TP 207 соляной кислотой (II ступень): 1 – цинк; 2 – медь; 3 – кальций; 4 – магний.

Полученные данные (рис. 1, 2) показали рациональность реализации технологии ступенчатой очистки: на первой ступени медь занимает 8,1% емкости ионита, тогда как на второй только 3,2%, что позволяет более полно реализовать емкость ионита для извлечения цинка.

Несмотря на меньшую селективность амино-карбоксильных ионитов к ионам жесткости (в сравнении с ионами цветных металлов) [6], их поглощение идет существенно (особенно ионов кальция). На первой ступени они занимают 29% (11,08 г/дм³) от общей емкости, а на второй 47% (14,7 г/дм³), что свидетельствует о предпочтительной сорбируемости ионов жесткости с последующим их замещением ионами цветных металлов.

Высокие значения обменной емкости по ионам жесткости являются показателем неполного насыщения ионита цветными металлами. Несмотря на это, происходит пропуск по цинку в фильтрат, т.е. ионы кальция и магния, хотя и вытесняются цинком, но не достаточно полно.

Десорбция ионов жесткости происходит при пропускании первых 1,5 удельных объемов ионита. После чего из ионита начинают вытесняться ионы цинка и меди, т.е. на стадии регенерации кислотами возможно селективное разделение ценных компонентов от кальция и магния.

Максимальное содержание цинка в регенерате при элюировании соляной кислотой – 12,6 г/дм³. Основная часть цинка концентрируется в 1,6 удельного объема элюата.

«Растянность» выходных кривых десорбции цинка при элюировании соляной кислотой может объясняться образованием хлоридных комплексов цинка ($[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_2]^0$) и их повторным поглощением амфолитом Lewatit TP 207 [2].

Увеличение фильтроцикла по цинку возможно достичь при реализации дополнительных ступеней сорбции. Емкость ионита на первых стадиях будет преимущественно занята тяжелыми металлами (цинком), которые будут вытеснять ионы жесткости на последующие ступени [3]. Однако подобная обработка шахтных вод представляется технологически сложной, и ее реализация возможна только в случае значительных концентраций извлекаемых примесей.

Получение слабоконцентрированных элюатов, а также повышенные объемы (более 4,5) удельных объемов элюента свидетельствуют о неэффективности использования соляной кислоты для десорбции амино-карбоксильных ионитов, насыщенных цинком.

Десорбция ионита серной кислотой

Результаты десорбции ионита с первой ступени сорбционной очистки представлены на рисунке 3.

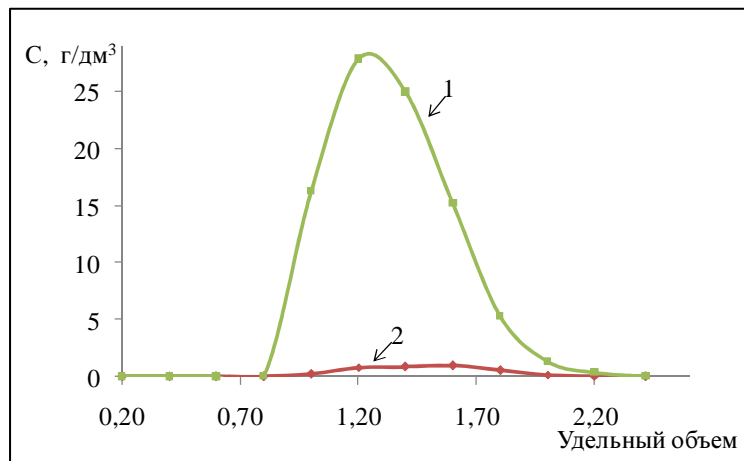


Рисунок 3. Выходные кривые десорбции ионита Lewatit TP 207 серной кислотой: 1 – цинк; 2 – медь.

Всего в процессе десорбции было получено 2,42 удельного объема элюата, который можно разделить на следующие основные порции:

- первые 0,8 удельного объема – «бедные» элюаты, содержащие включения белого гипсового осадка;
- 0,8 удельного объема – «богатые» элюаты;
- последние 0,82 удельного объема – «бедные» элюаты.

Состав получаемых порций элюатов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав получаемых порций элюатов, г/дм³

Количество, удельных объемов	Cu	Zn	Fe	H ₂ SO ₄
первые 0,8	0,001	0,019	0,0015	3,13
0,8	0,72	21,1	0,017	63,8
0,82	0,22	1,75	0,01	132,8

Степень десорбции после пропускания 2 удельных объемов элюента составила 99,42%.

Средняя концентрация цинка в богатом элюате составила 21,1 г/дм³. Возможно его осаждение после нейтрализации раствора известковым молоком и содой.

Ввиду низкой концентрации меди и практически полного отсутствия железа (удаляют на стадии нейтрализации) в исходной воде, их содержание в ионите, и следовательно в элюате, незначительно (максимальная концентрация 0,97 г/дм³ и 0,027 г/дм³ соответственно). При проведении процесса сорбции повышение содержания железа недопустимо ввиду его высокой сорбируемости ионитами. При повышенной концентрации меди она будет эффективно извлекаться на первой ступени сорбции.

В процессе регенерации ионита наблюдали выпадение в слое ионита и в первых 0,8 удельного объема элюата белого осадка следующего химического состава, %: Cu – <0,02; Fe – 0,013; Zn – 0,013; Ca – 19,9; SO₄²⁻ – 56,17, что близко к формуле гипса CaSO₄·2H₂O.

После десорбции произвели отмывку ионита дистиллированной водой. В процессе отмывки происходило растворение белого осадка в слое ионита и переход кальция в промывную воду из-за большей растворимости гипса в подкисленных растворах (C_{H₂SO₄}<75 г/дм³). Эти наблюдения подтверждены постепенным уменьшением его концентрации в промывной воде (таблица 2). Сообщается [5], что с серной кислотой образуются растворимые продукты присоединения CaSO₄·H₂SO₄ и CaSO₄·3H₂SO₄.

Таблица 2 – Состав растворов, получаемых на стадии отмывки ионита, г/дм³

Удельный объем	Cu	Zn	Mg	Ca	H ₂ SO ₄
2	0,0024	0,0042	0,003	1,24	74,9
4	-	-	-	0,88	9,5
6	-	-	-	0,74	3,9
8	-	-	-	0,5	3,15
17,6	-	-	-	0,45	pH=1,8

При регенерации amino-карбоксильного амфолита, насыщенного из сернокислых сред, серная кислота является наиболее экономичным и удобным элюентом.

Выводы

1. В условиях проскока по цинку значительную часть емкости ионита занимают ионы кальция, несмотря на низкую селективность amino-карбоксильных амфолитов к ионам жесткости.
2. В процессе десорбции ионита минеральными кислотами возможно достигнуть разделения ионов жесткости и ионов цветных металлов.
3. Регенерацию amino-карбоксильных амфолитов целесообразно проводить 15-17%-ным раствором серной кислоты.

Список литературы

1. Ласкорин Б.Н., Слесарева Д.Д., Жарова Е.В. Десорбция меди с амфолита ВПК с применением комплексообразователей // Журнал прикладной химии. – 1975. – № 1. – С. 43.
2. Скороходов В.И. Сорбционное извлечение цветных металлов из шахтных вод / В.И. Скороходов [и др.] // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С. 71-74.
3. Скороходов В.И., Радионов Б.К., Горяева О.Ю. Сорбция комплексных ионов цинка ионитами из хлоридных растворов // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – Вып. 9.
4. Соколова Л.П., Скорняков В.В. Электрохимическая регенерация анионита при ионообменной очистке кислых сточных вод заводов цветных металлов // Сборник трудов № 15 «Очистка сточных и оборотных вод предприятий цветной металлургии». – Институт «КАЗМЕХАНОБР», 1975. – С. 54-59.
5. Фрумина Н.С., Кручкова Е.С., Муштакова С.П. Аналитическая химия кальция. – М.: Наука, 1974.
6. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники / пер. с нем. – 1971.
7. Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide d. L. Silva and g. Brunner / Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2006. – Vol. 23. – N. 2. – P. 213-218. – April-June.

Рецензенты:

Рычков В.Н., д.х.н., профессор, старший научный сотрудник, директор физико-технического института ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Чумарев В.М., д.т.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории пирометаллургии цветных металлов ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург.