

## Селективно извличане на медни йони с йонообменни смоли от реални разтвори получени от насипищно излужване

Валерия Ковачева – Нинова, Борис Машев, Г. Колева

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София

**РЕЗЮМЕ.** В настоящата работа се изследват обменните свойства и селективност на два типа йонообменни смоли, Lewatit TP-207 и Lewatit TP-214, относно  $\text{Cu}^{2+}$  съдържащи се в разтвори получени от насипищно излужване в ХБИ "Цар Асен". Лабораторните изследвания са проведени в динамични условия, като са определени параметрите на сорбция, десорбция и регенерация на смолите. Изходният насипищен разтвор съдържа 200 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  и 35 mg/l общо Fe. Определени са пълните динамични обменни капацитети (ПДОК) на двете смоли спрямо тези йони. ПДОК на Lewatit TP-207 относно медни и железни йони е съответно 27,559 g/l<sub>смола</sub> и 1,138 g/l<sub>смола</sub>, докато на Lewatit TP-214 за същите йони е съответно 6,705 g/l<sub>смола</sub> и 1,342 g/l<sub>смола</sub>. Получените данни за насищането на смолите, селективността на извличане на  $\text{Cu}^{2+}$ , коефициента на разделяне и др. показват, че Lewatit TP-207 е подходящ за селективно извличане на  $\text{Cu}^{2+}$ , докато Lewatit TP-214 за едновременно извличане на мед и желязо от разтвори. Изследвани са различни режими на десорбция на  $\text{Cu}^{2+}$  и регенерация на Lewatit TP-207, с цел избор на приемливо съотношение между разхода на сярна киселина и съдържанието на  $\text{Cu}^{2+}$  и остатъчна киселина в получавания регенерат, както и обема на регенерата. Представеният метод позволява от изходен разтвор с 200 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  да се получи краен регенерат със съдържание на мед от 7,6 до 15,7 g/l при различен режим на регенерация на смолата. Това представлява от 38 до 78,5 пъти набогатяване на регенерата с  $\text{Cu}^{2+}$  или съответно толкова пъти намаляване на обема му в сравнение с изходния насипищен разтвор.

### SELECTIVE EXTRACTION OF COPPER IONS WITH ION EXCHANGE RESINS FROM REAL SOLUTIONS OBTAINED BY HEAP LEACHING

**ABSTRACT.** In the present paper are explored ion exchange properties and selectivity of two type ion exchange resins Lewatit TP-207 and Lewatit TP-214, regarding  $\text{Cu}^{2+}$  contained in solutions obtained by heap leaching at chemical-bacterial installation "Tzar Asen". The lab testing is done in a dynamic environment as the sorption, desorption and regeneration of resins are determined. The initial solution contains 200 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  and 35 mg/l common Fe. The total dynamic exchange capacity (TDEC) of the both resins are determining according to this ions. TDEC of Lewatit TP-207 concerning copper and iron ions is respective 27,559 g/l<sub>resin</sub> and 1,138 g/l<sub>resin</sub>, while for Lewatit TP-214 about the same ions is respective 6,705 g/l<sub>resin</sub> and 1,342 g/l<sub>resin</sub>. The obtained information about saturation of the resins, the selectivity of extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ , the distribution coefficient and etc., show that Lewatit TP-207 is convenient for the selective extraction of  $\text{Cu}^{2+}$ , while Lewatit TP-214 for the simultaneous extraction of copper and iron from solutions. There have been examined different regimes of desorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and regeneration of Lewatit TP-207 in order to find the acceptable correlation between the expense of sulfuric acid and the content of  $\text{Cu}^{2+}$  and resting acid in the obtained regenerant as also the volume of the regenerant. The represented method allows to be obtained regenerant with content of copper from 7,6 to 15,7 g/l from initial solution with 200 mg/l  $\text{Cu}^{2+}$  at different regime of regeneration of resins. This represents from 38 to 78,5 times enrichment of the regenerant with  $\text{Cu}^{2+}$  or respective that times decreasing the volume comparative to the initial heap solution.

## Въведение

За първи път през 1935 г. (Adams and Holmes, 1935) се синтезират органични катионити и анионити. От тогава до днес техният състав постоянно се усъвършенства, с цел получаване на голямо разнообразие на йонообменни свойства, механична и химична устойчивост, както и висок капацитет и производителност.

Едно от направленията за приложение на йонообменните смоли е в обогатяването, включващо хидрометалургични процеси, на руди и отпадъци. В Р България интерес представлява комбинираното обогатяване на нискокачествени окисни и смесени медни руди. Хидрометалургичното преработване на тези руди е свързано с процесите на излужване на медта със сярна киселина. Медните йони в получените разтвори се подлагат на цементация върху железен скрап, а добитата цементационна мед се подава на металургична преработка. През последните години се прилагат технологични схеми, при които киселите разтвори се преработват до електрорафинирана мед с помощта на екстракционни системи.

Често в излужваните разтвори, концентрацията на мед е доста по-ниска (няколко десети от g/l до няколко g/l) от

концентрацията на други разтворени метали, а концентрацията на съпътстващите соли е по-висока хилядократно и повече. Именно в такива условия йонообменният метод е целесъобразен и икономически обоснован (Кауцзог, 1983) и е за предпочитане пред екстракционния с течни органични екстрагенти (Jergensen, 1990). Разработени са технологични схеми за извличане на мед от руднични води (с pH от 2,7 до 3,6 и съдържание на  $\text{Cu}^{2+}$  до 0,8 g/l) със смолите Амберлит IRC-50 (Ehrlich, 1964) и Амфолит В-90 (Старцев и др., 1969), като е постигано извличане 87-95 %, а обогатения елюат съдържа до 50 g/l мед.

Интерес за промишлеността, занимаваща се с хидрометалургия на мед, представляват хелатообразуващите йонообменни смоли на основата на иминодиацетичната киселинна структура (Leiponen, 1999). Тези смоли притежават висок адсорбционен капацитет спрямо  $\text{Cu}^{2+}$  в разтвори с pH < 2,5 и ниска ефективност към ферри железните йони (Grinstead et al., 1976). Селективността на смолите е важно качество, особено при извличането на  $\text{Cu}^{2+}$  от насипищни разтвори, тъй като тези разтвори съдържат и железни йони с високи концентрации.

Целта на настоящата работа е да се изследват обменните свойства, селективност и условия на регенерация на

Ковачева-Нинова В. и др. СЕЛЕКТИВНО ИЗВЛИЧАНЕ НА ...  
 йонообменните смоли Lewatit TP-207 и Lewatit TP-214,  
 относно  $\text{Cu}^{2+}$  съдържащи се в разтвори от насищано  
 излужване в ХБИ "Цар Асен".

## Експериментална част

### Реагенти

Лабораторните изследвания са извършени с търговски образци на йонообменните смоли дадени в табл. 1:

Таблица 1.

Описание на смолите

Марка	Тип	Форма	Отн. обем	Теорет. капацитет	pH
Lewatit TP-207	иминоди-ацетатна	$\text{Na}^+$	3.0	по Cu 135-160 mg/l	0-14
Lewatit TP-214	иминоди-ацетатна	$\text{Na}^+$	2.7-3.0	по Cu 125-140 mg/l	0-14

Характеристиката на насищаните разтвори с  $\text{pH}=4.0$  от ХБИ "Цар Асен" е дадена в табл. 2.

Таблица 2.

Химически състав на продуктивните разтвори

Качествен състав	Количествен състав, mg/l
Разтворени вещества	32 000,00
Неразтворени вещества	114,00
Хлорни йони	350,00
Сулфатни йони	24 000,00
Желязо общо	35,00
Манган общ	511,00
Кадмий	0,02
Олово	0,52
Арсен	0,01
Мед	200,00
Никел	8,55
Цинк	27,10
Магнезий	3 600,00
Алуминий	1 300,00

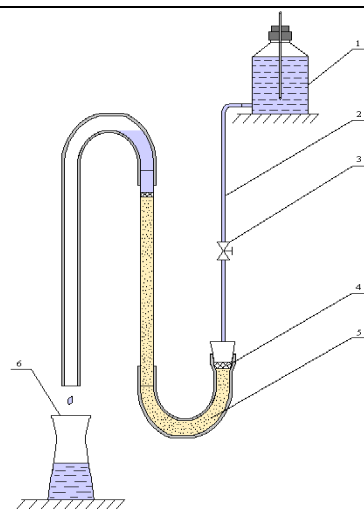
За десорбцията на  $\text{Cu}^{2+}$  и регенерацията на Lewatit TP-207 е използвана сярна киселина с три различни концентрации - 39.7, 81.7 и 120.6 g/l съобразени с устойчивостта на смолата в кисели среди, определена от производителя.

Съдържанията на мед и желязо в разтворите са определени с тестови ленти, а съдържанието на киселина с титруване.

### Методика на изследването

Изследванията за определяне на сорбцията, десорбцията на  $\text{Cu}^{2+}$  и регенерацията на смолите са проведени в динамични условия, като лабораторната установка за извършване на опитите е представена на фиг. 1. Използвани са стъклени колонки с размери  $L \times d=200 \times 20$  mm.

Насищаните разтвори се пропускат през колонката, запълнена със смола, като хидравличното натоварване е 5 обема разтвор/обем смола за час. Проби от филтрата за анализ са отбирани от всеки обем/обем смола.



Фиг. 1. Схема на лабораторната установка

1- съд на Мариот; 2- маркиуч; 3- кран; 4- мрежа; 5- сорбент; 6- приеман съд

Сорбираното количество мед или желязо от съответната проба се намира по следната формула:

$$E_{\text{елем}} = \frac{Q_{p-p}(C_0 - C_{\text{елем}})}{1000 \cdot V_{\text{смола}}}, \text{g/l} \quad (1)$$

където:  $E_{\text{елем}}$  - сорбирано количество елемент за съответната проба за литър смола, g/l;  $Q_{p-p}$  - количество на изтеклия разтвор през колонката, ml;  $C_0$  - изходна концентрация на разтвора, mg/l;  $C_{\text{елем}}$  - съдържание на изследвания елемент във филтрата, mg/l;  $V_{\text{смола}}$  - обем на смолата, ml.

При десорбцията и регенерацията на смолите са взимани за анализ проби по 0,2 обема разтвор/обем смола от регенерата.

## Емперични данни и резултати

### Сорбционно извличане на мед от насищани разтвори с Lewatit TP-207 и Lewatit TP-214

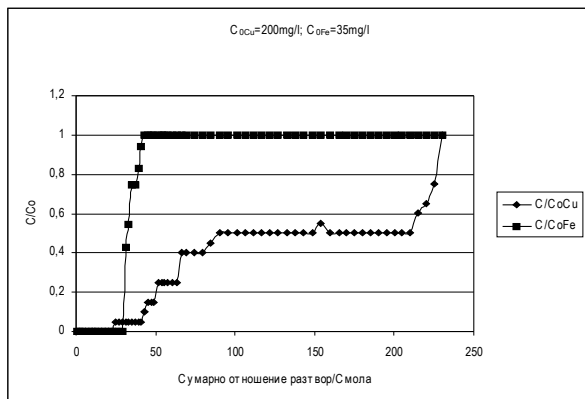
Определяне на насищането и капацитета на Lewatit TP-207  
 Данните от насищането на Lewatit TP-207 по мед и желязо са представени на фиг. 2.

Данните за ПДОК по мед и желязо до получаването на пълен проскок (изравняване на съдържанието на елемента в постъпващия на сорбция разтвор и в излизащия филтрат) са показани на фиг. 3.

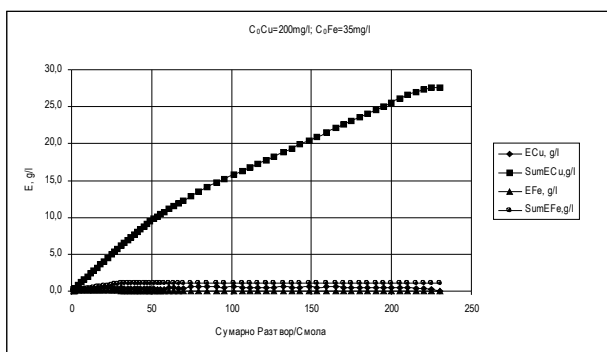
Получени са следните резултати по сорбцията на мед и желязо с Lewatit TP-207:

- ПДОК ( $\text{Sum } E_{\text{Cu}}$ , g/l, фиг.3) по мед е 27,559 g/l<sub>смола</sub>, а ПДОК ( $\text{Sum } E_{\text{Fe}}$ , g/l, фиг.3) по желязо е 1,138 g/l<sub>смола</sub>;
- Стойността на отношението ПДОК<sub>Cu</sub>/ПДОК<sub>Fe</sub>=24,22 показва добро разделяне на мед от желязо при дадения състав на разтворите;
- От кривите на насищане (фиг. 2) се вижда, че смолата много бързо се насища по Fe. Пълното насищане по желязо ( $C_{\text{Fe}}/C_{0\text{Fe}}=1$ ) се постига когато  $\text{Sum } Q_{p-p}/V_{\text{см}} \sim 40$  (сумарно количество разтвор преминал през колонката към обем смола), докато в същото време  $C_{\text{Cu}}$ /

- $C_{0Cu}=0,1$ . Пълното насищане по мед продължава при много по-голямо отношение на  $SumQ_{p-p}/V_{cm} \sim 230$ .
- От кривите на капацитета на Lewatit TP-207 (фиг. 3) се вижда, че смолата проявява селективност спрямо медните йони. Това позволява нейното практическо приложение за целите на селективно извличане на  $Cu^{2+}$  от насипищни разтвори.

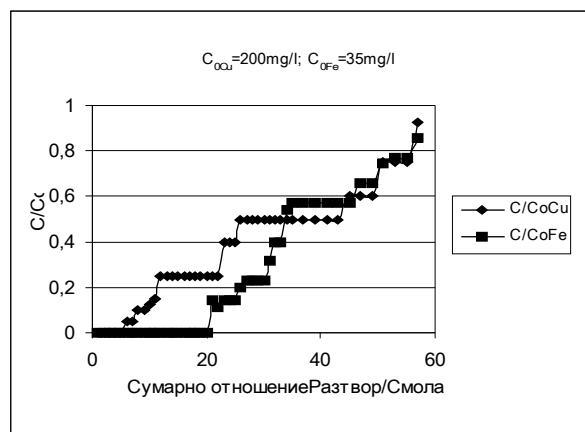


Фиг. 2. Криви на насищане по мед и желязо на Lewatit TP-207



Фиг. 3. Криви на капацитета на Lewatit TP-207 по мед и желязо

Определяне насищането и капацитета на Lewatit TP-214  
 Данните от насищането на Lewatit TP-214 по мед и желязо са представени на фиг. 4.

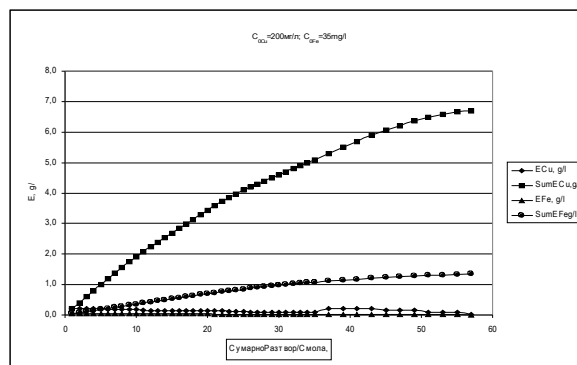


Фиг. 4. Криви на насищане по мед и желязо на Lewatit-214

ПДОК по мед и желязо до получаване на пълен проскок е показан на фиг. 5.

Резултатите по сорбцията на мед и желязо с Lewatit TP-214 са следните:

- ПДОК по мед е 6,705 g/l, а ПДОК по желязо е 1,342 g/l (стойност съизмерима с ПДОК<sub>Fe</sub> на Lewatit TP-204), фиг. 5;
- Ниската стойност на отношението  $ПДОК_{Cu}/ПДОК_{Fe}=4,996$  показва лошо разделяне на мед от желязо при дадения състав на разтворите;
- От кривите на насищане (фиг. 4) се вижда, че смолата много бързо се насища и по Cu и по Fe. Пълното насищане и за двата елемента ( $C_{Cu,Fe}/C_{0Cu,Fe}=1$ ) се постига когато  $SumQ_{p-p}/V_{cm} \sim 60$ ;
- Резултатите показват, че смолата е подходяща за едновременно извличане на Cu и Fe от насипищни разтвори с посочените концентрации и в случая не е подходяща за селективно извличане на медните йони.



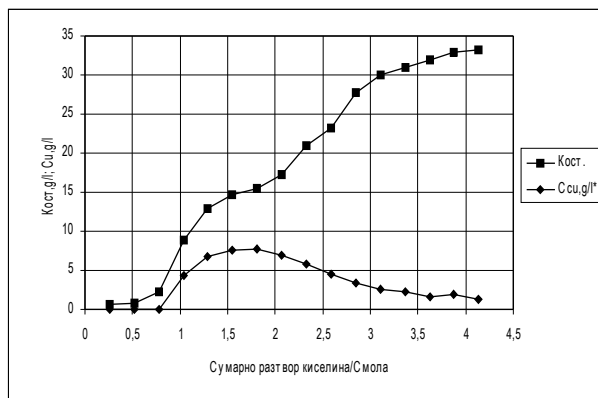
Фиг. 5. Криви на капацитета на Lewatit TP-214 по мед и желязо

Резултатите от сорбционното извличане на мед показват, че Lewatit TP-207 проявява висок капацитет и селективност спрямо Cu йони. Lewatit TP-207 в сравнение с Lewatit TP-214 е много по-подходящ за целите на селективното им извличане от насипищните разтвори на ХБИ "Цар Асен".

### Десорбция и регенерация

Изследвана е десорбцията и регенерацията на Lewatit TP-207, с цел избор на приемливо съотношение между разхода на сярна киселина и съдържанието на  $Cu^{2+}$  и остатъчна киселина в получения регенерат, както и обема на регенерата.

Данните от десорбцията и регенерацията на Lewatit TP-207 при концентрация на сярна киселина 39,7 g/l са показани на фиг. 6.



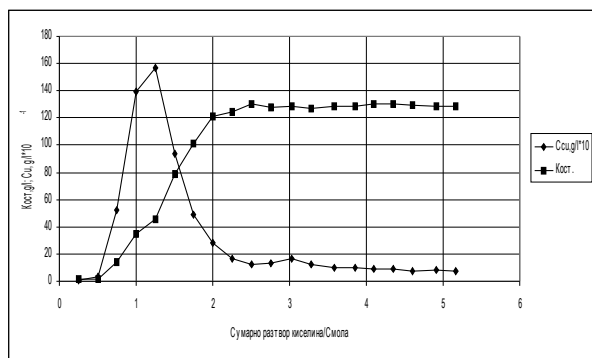
Фиг. 6. Регенерация на Lewatit TP-207 при начална концентрация на сярна киселина 39,7 g/l

Резултатите от изследването показват, че за да се поддържа оптимално съотношение между съдържание на Cu в регенерата (g/l) и остатъчна концентрация на сярна киселина (g/l),  $C_{Cu}/K_{ост}$ , трябва да се работи в условията на отношение между сумарно количество разтвор киселина и обем смола 1,3-2,3. В тази работна област се достига концентрация на Cu 7,675 g/l и остатъчна киселина в регенерата 15 g/l.

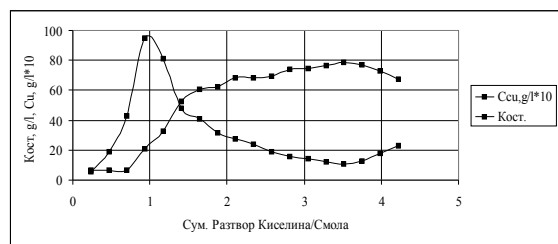
Данните от десорбцията и регенерацията на Lewatit TP-207 при концентрация на сярна киселина 81,7 g/l са показани на фиг. 7.

Резултатите показват, че за поддържане на оптимално съотношение  $C_{Cu}/K_{ост}$  трябва да се работи в условията на отношение между сумарно количество разтвор киселина и обем смола около 1. В тази област се постига концентрация на Cu 9,470 g/l и остатъчна киселина в регенерата около 20 g/l. При сумарно разтвор киселина/обем смола >1, съдържанието на киселина в регенерата се увеличава значително, а съдържанието на Cu намалява (<4 g/l). При сумарно разтвор киселина/обем смола ~3,5-4 не се достига 100% регенерация на смолата, но в практиката до 80% регенерация се приема за рентабилно.

Данните от десорбцията и регенерацията на Lewatit TP-207 при концентрация на сярна киселина 120,6 g/l са показани на фиг. 8.



Фиг. 7. Регенерация на Lewatit TP-207 при начална концентрация на сярна киселина 81,7 g/l



Фиг. 8. Регенерация на Lewatit TP-207 при начална концентрация на сярна киселина 120,6 g/l

Резултатите показват, че за поддържане на оптимално съотношение  $C_{Cu}/K_{ост}$  трябва да се работи в условията на отношение между сумарно количество разтвор киселина и обем смола 1-1,3. В тази област се постига концентрация на Cu 15,683 g/l и остатъчна киселина в регенерата около 45 g/l, а Cu се концентрира в много малък обем разтвор. При сумарно разтвор киселина/обем смола >2 съдържанието на киселина в регенерата е много високо, а съдържанието на Cu пада под 3 g/l.

Получените регенерати след десорбцията и регенерацията на смолите могат да бъдат подлагани на следните методи на преработка:

- Утаяване на Cu, чрез неутрализация с  $Na_2CO_3$ . Поради високия разход на неутрализиращия реагент, методът е приложим за регенерата получен със 39,7 g/l сярна киселина;
- Електролиза на Cu. Методът е приложим при получените регенерати, тъй като съдържанието на замърсяващи елементи (Fe) е допустимо. Съдържанието на Cu в регенератите получени със 39,7 и 81,7 g/l е ниско, поради това за да се достигне минимално необходимите 15 g/l Cu в електролита трябва да се приложи 2- или 3- степенна регенерация на смолите с циркулиращ разтвор. Методът е подходящ и за трите варианта на регенерация;
- Течна екстракция на Cu от регенерата. Известни са методи за екстракция на Cu от сяронокисели разтвори със 5-20 g/l киселина и съдържание на Cu 2-10 g/l. Този метод е приложим поради малкия обем на регенератите получени при регенерация с 39,7 и 81,7 g/l разтвори на сярна киселина;
- Електродиализа. "Asachi Kasei" е внедрила метод за извличане на Cu от кисели разтвори 50-160 g/l  $H_2SO_4$  и съдържание на Cu 5-60 g/l. Методът е приложим и за трите посочени случая на регенерация.

## Изводи

От извършената експериментална работа могат да бъдат направени следните изводи:

1. За селективното извличане на Cu от ХБИ "Цар Асен" е подходяща смолата Lewatit TP-207. Постигнати са  $ПДОК_{Cu} = 27,559 \text{ g/l}_{\text{смола}}$ ,  $ПДОК_{Fe} = 1,138 \text{ g/l}_{\text{смола}}$  и отношение  $ПДОК_{Cu}/ПДОК_{Fe} = 24,22$ .
2. Методът позволява от насипищен разтвор с 200 mg/l Cu да се получи регенерат със съдържание на мед от 7,6 до 15,7 g/l получен при различен режим на регенерация. Получава се 38,5-78,5 пъти набогатяване на регенерата по мед или съответно толкова пъти се намалява неговия обем за по-нататъшна преработка;
3. С цел получаване на по-богати по съдържание на Cu регенерати е необходимо да се направят изследвания по многостепенна регенерация на смолата;
4. Методът позволява прилагане на комбинирана схема включваща йонообменни смоли-течна екстракция с органични екстрагенти, при което общите капитални вложения ще се намалят поради намаляване обема на разтвора за екстракция;
5. Методът на йонообменно извличане на Cu при съдържание на Cu до 500 mg/l е икономически целесъобразен в сравнение с екстракцията с органични екстрагенти (Jergensen, 1990).

## Литература

- Старцев, В. Н., В. В. Яцук и др. 1969. *Цветная металлургия*. № 20, 20-22.  
 Adams, V. A., E. L. Holmes. 1935. Brit. Pat. № 450308.  
 Adams, V. A., E. L. Holmes. 1935. USA. Pat. № 2151883.

- 
- Ehrlich, R. P. *Mining Engng.* 1964. V.16, №2, p.111-112.
- Grinstead, R. R., W. A. Nasutavious, et al. 1976. New selective ion exchange resins for copper and nikel.-*Extractive metallurgy of Copper*, American Institute of Mining.
- Jergensen, G. V. 1990. *Solvent Extraction and Electrowinning Technology: for Mining Metallurgy and Exploration.* USA.
- Ковачева-Нинова В. и др. СЕЛЕКТИВНО ИЗВЛИЧАНЕ НА ...
- Kauczor, H. W. 1983. Neue Metalltrennungen mit IONEN-AUSTAУAUSEH-HARZEN.-*ERZMETALL.*
- Leinonen, H. 1999. Removal of harmful metals from metal plating waste waters using selective ion exchangers.-*Helsingin yliopiston verkkojulkaisut.* Helsinki. University of Helsinki.