

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕЛЕКТИВНОГО К ПЛАТИНОИДАМ ИОНИТА ВП-1П

В.И.Скориходов, О.Ю.Горяева, С.С.Набойченко
Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Исследованы некоторые физико-химические и кислотно-основные свойства селективного к платиноидам ионита ВП-1П. Изучено влияние кислотности промышленных растворов на набухаемость ионита, определена константа диссоциации функциональных групп и емкость ионита в различных формах.

Скориходов Владимир Иванович – доцент кафедры “Металлургия тяжелых цветных металлов” Уральского государственного технического университета.

Основные научные интересы: исследования сорбционного извлечения, разделения цветных, редких и благородных металлов. Очистка сточных вод. Переработка техногенных отходов на основе сорбционных и электрохимических процессов. Аналитический контроль.

Автор 60 печатных работ, 30 авторских свидетельств.

Горяева Ольга Юрьевна – аспирант кафедры “Металлургия тяжелых цветных металлов” Уральского государственного технического университета.

Автор 5 печатных работ, 2 авторских свидетельства.

Набойченко Станислав Степанович – заведующий кафедрой “Металлургия тяжелых цветных металлов” Уральского государственного технического университета, доктор технических наук, профессор. Действительный член Российской и Международной Инженерных академий, Американского общества инженеров-металлургов. Заслуженный деятель науки и техники РФ.

Автор 14 монографий и учебников, 40 изобретений и патентов, более 260 статей.

Ионообменные смолы широко применяются в производстве цветных металлов. Для правильной эксплуатации ионита и оптимального ведения процесса необходимо изучение физико-химических и кислотно-основных свойств ионита. Хотя основные свойства ионитов определяются технологическим регламентом их производства, возможно некоторое варьирование показателей от партии к партии. Кроме того, определенное влияние оказывают специфические условия, в которых эксплуатируется ионит [1].

В данной работе основное внимание уделено изучению кислотно-основных свойств ионита ВП-1П и влиянию кислотности пропускаемых через ионит растворов на его набухаемость. Данный ионит применяется на участке серебряного аффинажа АО “Уралэлектромедь” для отделения металлов платиновой группы от макроколичеств серебра из азотнокислых растворов.

Ионит ВП-1П производится на Приднепровском химическом заводе (г.Днепропетровск, Украина). Ионит синтезируется путем сополимеризации 2метил-5-винилпиридина и дивинилбензола с получением макропористой структуры, имеет предположительно третичные пиридиновые функциональные группы [2].

1. Методика исследований

1.1 Подготовка ионита

Ионит (1.5 л) помещали в стеклянную колонку объемом 2 л. Ионит промывали 5 - 10 литрами дистиллированной воды для удаления мелкой фракции. Затем в течение 1 - 2 часов осуществляли промывку ионита раствором HCl с массовой концентрацией ~50 г/л. Промывку вели до кислой реакции раствора, прошедшего через ионит. Для промывки необходимо использовать не менее 10 л раствора соляной кислоты.

Далее в течение 1.5 - 2.5 часов ионит промывали раствором NaOH с массовой концентрацией ~50 г/л. Промывку вели до щелочной реакции раствора, прошедшего слой ионита. Для промывки необходимо использовать не менее 15 - 20 л раствора NaOH для перевода ионита в OH-форму, удаления примесей железа и органики, оставшихся после синтеза.

Далее ионит промывали раствором HNO₃ с массовой концентрацией 20 г/л для перевода в HNO₃-форму.

Заключительная стадия подготовки ионита -

промывка дистиллированной водой до нейтральной реакции. После подготовки ионит хранится в закрытой емкости под слоем воды [3].

1.2 Снятие кривой потенциометрического титрования

Ионит, подготовленный по п. 1.1, сушили до воздушно-сухого состояния. Навески ионита массой по 1.3 г переносили в стаканы и заливали 0.5 н раствором KOH. Ионит выдерживали в растворе 3 суток для набухания и перевода в OH-форму. Всего было отобрано 23 пробы ионита.

Затем ионит отфильтровывали, промывали 150 мл раствора 0.5 н KOH, обезвоживали фильтровальной бумагой и переносили в мерные колбы на 100 мл.

Ионит заливали растворами 0.194 н HCl и 0.5 н KCl в различных пропорциях (табл. 1). После выдержки ионита в растворе в течение недели были проведены измерение pH, измерение истинного объема, измерение количества свободной соляной кислоты и проведено определение объема необменно поглощенного раствора.

Таблица 1

Состав растворов для заливки проб

Номер пробы	V _{HCl} , мл	V _{KCl} , мл	Номер пробы	V _{HCl} , мл	V _{KCl} , мл	Номер пробы	V _{HCl} , мл	V _{KCl} , мл
1	0	97.4	10	20	77.9	19	65	32.9
2	1	96.4	11	25	72.7	20	70	27.6
3	2	95.5	12	30	67.7	21	75	23.1
4	3	94.6	13	35	63.0	22	85	13.0
5	4	93.3	14	40	57.9	23	95	2.8
6	5	92.4	15	45	52.8			
7	7	90.6	16	50	47.7			
8	10	87.6	17	55	43.1			
9	15	82.3	18	60	37.7			

1.3 Определение объема необменно поглощенного раствора

Пробы ионита, подготовленные по п. 1.1 переносили в мерные колбы на 100 мл и добавляли до метки раствор сернокислого никеля с массовой концентрацией никеля 1 г/л. Подготовленные таким образом пробы выдерживали сутки. Ионит отфильтровывали, тщательно сушили фильтровальной бумагой и измеряли насыпной объем. Пробы ионита переносили в мерные колбы вместимостью 100 мл, добавляли до метки 0.1 н H₂SO₄ и выдерживали сутки. В растворе сернокислого

никеля, ранее отделенном от ионита, фотометрическим методом контролировали концентрацию никеля [4]. Результаты контроля подтвердили отсутствие обменного поглощения (массовая концентрация никеля в растворе не изменилась). Из раствора, полученного после заливки ионита 0.1 н H₂SO₄, отбирали аликвотную часть, в которой также определяли концентрацию никеля. На основе полученных измерений рассчитывали объем необменно поглощенного раствора. Результаты расчета приведены в табл. 2.

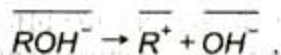
Таблица 2

Результаты определения объема необменно поглощаемого раствора

Номер пробы	V ионита иск, см ³	V ионита кон, см ³	[Ni] ₃ , мг/л	Q _{Ni} , мг/л	V _{Ni-ра в ионите} , мл	Удельный объем необменно поглощенного раствора
1	4.9	5.8	10.27	1.027	1.265	0.218
2	5.2	6.2	10.36	1.036	1.382	0.223
3	5.0	6.0	11.02	1.102	1.248	0.208
4	5.1	6.0	11.10	1.110	1.258	0.210
Среднее	5.1	6.0	10.69	1.069	1.288	0.217

2. Обработка результатов измерений

Для расчета константы диссоциации K_d был использован метод Гендерсона-Гассельбаха [5]. Диссоциацию ионогенных групп анионита в OH-форме можно рассматривать исходя из следующего уравнения:



где \overline{R}^- - матрица ионита. Далее все компоненты реакций, помеченные чертой, относятся к фазе ионита.

$$K_d = \frac{[\overline{R}^-][\overline{OH}^-]}{[\overline{ROH}^-]} \quad (1)$$

$$\lg K_d = \lg \frac{[\overline{R}^-]}{[\overline{ROH}^-]} + \lg [\overline{OH}^-] \quad (2)$$

Обозначим $-\lg K_d = pK_d$, $-\lg [\overline{OH}^-] = pOH = 14 - pH$.

Получим

$$pK_d = 14 - pH + \lg \frac{[\overline{ROH}^-]}{[\overline{R}^-]} \quad (3)$$

Если принять количество ионогенных групп за

1, то $[\overline{R}^-] = \alpha$, а $[\overline{ROH}^-] = 1 - \alpha$, где α - степень диссоциации.

$$\alpha = \frac{COE_{Cl^-}}{ПОЕ_{Cl^-}}$$

где COE_{Cl^-} - статическая обменная емкость, мг/г;

$ПОЕ_{Cl^-}$ - полная обменная емкость, мг/г.

С учетом этого получаем следующее выражение:

$$pK_d = 14 - pH + \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (4)$$

Поскольку определение pH в фазе ионита затруднено, в [2] предложено использовать следующее эмпирическое уравнение:

$$pK_d = 14 - pH + n \cdot \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (5)$$

где pH - кислотность равновесного раствора;

n - коэффициент, учитывающий полимерную структуру ионита.

Для расчета n и pK_d использовали метод наименьших квадратов (МНК). Данные для расчета pK_d , n и pH приведены в таблице 3.

Таблица 3

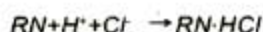
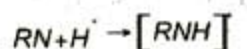
Результаты расчета степени диссоциации α и pH ионита

Номер пробы	V _{HCl} , мл	pH _{равн}	[HCl] _{равн}	Q _{HCl погл}	α	$\frac{1 - \alpha}{\alpha}$	$\lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}$	pH _{расч}
1	0	11.26	0	0				
2	1	6.82	$1.51 \cdot 10^{-7}$	0.194				
3	2	5.93	$1.17 \cdot 10^{-6}$	0.388	0.033	29.65	1.472	5.89
4	3	5.60	$2.51 \cdot 10^{-6}$	0.582	0.065	14.32	1.156	5.46
5	4	5.34	$4.57 \cdot 10^{-6}$	0.775	0.098	9.23	0.965	5.20
6	5	5.26	$5.50 \cdot 10^{-6}$	0.969	0.131	6.64	0.824	5.01
7	7	5.12	$7.59 \cdot 10^{-6}$	1.359	0.196	4.10	0.613	4.72
8	10	4.85	$1.41 \cdot 10^{-5}$	1.939	0.234	2.41	0.381	4.41
9	15	4.58	$2.63 \cdot 10^{-5}$	2.907	0.457	1.19	0.076	3.99

продолжение таблицы 3

10	20	4.32	$4.79 \cdot 10^{-5}$	3.875	0.619	0.62	-0.211	3.60
11	25	3.91	$1.23 \cdot 10^{-4}$	4.838	0.781	0.28	-0.553	3.14
12	30	3.04	$2.11 \cdot 10^{-3}$	5.614	0.912	0.096	-1.015	2.51
13	35	2.36	$1.05 \cdot 10^{-2}$	5.763	0.937	0.067	-1.173	2.29
14	40	2.06	$1.96 \cdot 10^{-2}$	5.843	0.951	0.052	-1.284	2.14
15	45	1.89	$2.88 \cdot 10^{-2}$	5.913	0.962	0.039	-1.411	1.97
16	50	1.74	$3.87 \cdot 10^{-2}$	5.920	0.963	0.014	-1.420	1.96
17	55	1.60	$4.72 \cdot 10^{-2}$	5.964	0.971	0.030	-1.522	1.82
18	60	1.58	$5.88 \cdot 10^{-2}$	5.898	0.960	0.042	-1.383	2.01
19	65	1.52	$6.84 \cdot 10^{-2}$	5.923	0.964	0.037	-1.134	1.94
20	70	1.47	$7.81 \cdot 10^{-2}$	5.948	0.968	0.033	-1.479	1.87
21	75	1.43	$8.43 \cdot 10^{-2}$	6.118	0.997	0.003	-2.486	0.49
22	85	1.33	$1.07 \cdot 10^{-1}$	6.077	0.990	0.010	-1.985	1.18
23	95	1.26	$1.25 \cdot 10^{-1}$	6.217	1.010	-0.013	-	0.49

Предварительно было замечено, что кислотность раствора оказывает существенное влияние на набухаемость ионита: при переходе ионита из OH^- -формы в кислотную форму его объем увеличивается более, чем на 40%. Этот эффект может быть вызван процессом протонирования ионогенных групп, в результате которого они взаимодействуют с анионом для нейтрализации заряда:



В исследуемом ионите таким образом может быть описано протонирование азотпиридиновых групп.

С учетом присоединения молекул кислоты к пиридиновому азоту соответствующим образом должны меняться линейные размеры ионита. Это подтверждается линейностью зависимости истинного объема ионита $\sqrt[3]{V_{\text{ист}}}$ от степени диссоциации α (рис. 1.)

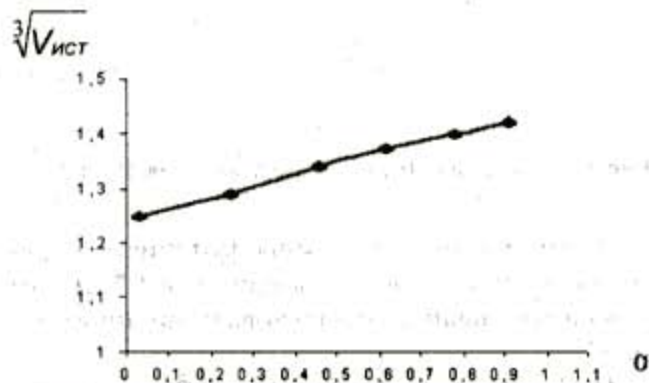


Рис.1. Зависимость истинного объема ионита от степени диссоциации α

Данные по изменению набухаемости ионита и обработка предложенной модели с помощью МНК приведены в таблице 4.

Таблица 4
Зависимость объема ионита от степени диссоциации

Номер пробы	α	$V_{\text{набл}} \text{ мл}$	$\sqrt[3]{V_{\text{ист}}} \text{ см}$
1	2	3	4
1		3.1	1.22
2		3.0	1.20
3	0.033	3.1	1.25
4	0.065	3.1	1.23
5	0.098	3.1	1.24
6	0.131	3.2	1.24
7	0.196	3.3	1.26
8	0.234	3.6	1.29
9	0.457	4.1	1.34
10	0.619	4.3	1.38
11	0.781	4.5	1.39
12	0.912	4.6	1.42
13	0.937	4.6	1.44
14	0.951	4.6	1.40
15	0.962	4.6	1.40
16	0.963	4.6	1.41
17	0.971	4.6	1.41
18	0.960	4.6	1.41
19	0.964	4.6	1.41

продолжение таблицы 4

1	2	3	4
20	0.968	4.6	1.42
21	0.997	4.6	1.37
22	0.990	4.6	1.41
23	1.010	4.6	1.41

3. Обсуждение результатов

На рис.2 представлена кривая потенциометрического титрования ионита раствором 0.2 н HCl в 0.5 н KCl. На участке АВ наблюдается резкое снижение рН, соответствующее взаимодействию HCl с КОН, оставшейся в порах ионита после подготовки (см.п. 1.1). Расчеты показывают, что на данную реакцию нейтрализации израсходовано 1.05 мл 0.2 н КОН (см.рис.2, кривая 1).

Если принять, что присутствие КОН в фазе ионита обусловлено необменным поглощением раствора и его состав аналогичен составу внешнего раствора, можно вычислить объем необменно поглощенного раствора.

Объем необменно поглощенного раствора составляет 13 % от насыпного объема или 22 % от истинного объема ионита.

По другой методике, в которой использовали раствор сернокислого никеля с массовой концентрацией 1 г/л (в данных условиях никель не сорбируется), получены аналогичные результаты.

Таким образом, двумя независимыми методами показано, что необменная емкость набухшего ионита по электролиту составляет ~22 %.

На участке ВС (рис.2, кривая 3) происходит процесс нейтрализации функциональных групп ионита (вплоть до рН=4) добавляемой соляной кислотой. Этот процесс вызывает небольшое понижение рН внешнего раствора вследствие уменьшения степени поглощения ионов H⁺ ионитом. Участок ДЕ (рис.2, кривая 1) соответствует ходу кривой в отсутствие ионита (рис.2, кривая 2), что свидетельствует о полном насыщении ионита ионами H⁺. В целом, ход кривой свидетельствует о наличии только одного типа функциональных групп, что и было использовано в дальнейших расчетах.

На рис. 3 представлена зависимость рН равновесного раствора от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$. При значениях $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$ от -0.5 и выше (что соответствует значениям $0 < \alpha < 80\%$), зависимость имеет прямолинейный характер. Значительное отклонение кривой титрования при $\alpha > 80\%$ от прямолинейной зависимости можно объяснить возрастающими ошибками эксперимента и влиянием полимерной природы ионита.

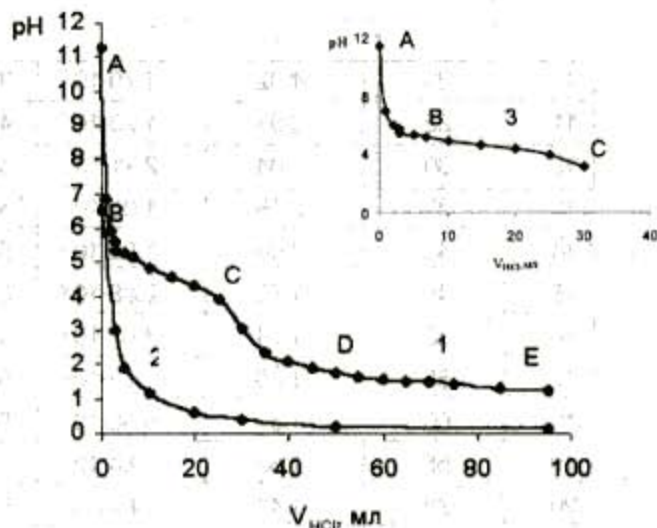


Рис.2. Кривая потенциометрического титрования ионита ВР-1П

При обработке прямолинейного участка по уравнению Гендерсона-Гассельбаха была получена следующая зависимость:

$$pOH = 9.5097 + 0.9739 \cdot \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (4)$$

Отсюда, $K_a = 3.09 \cdot 10^{-10}$, что хорошо согласуется с константой диссоциации свободного пиридина, равной $1.79 \cdot 10^{-9}$ [6]. Меньшее значение константы диссоциации ионита объясняется включением функциональных групп в полимерную матрицу ионита.

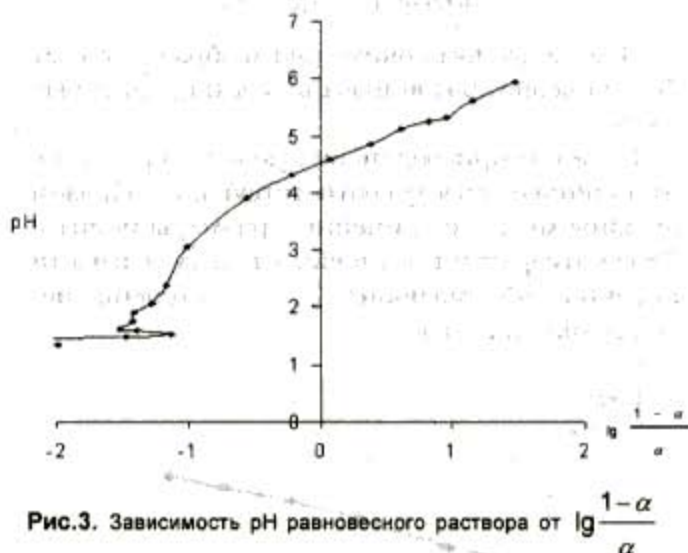


Рис.3. Зависимость рН равновесного раствора от $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$

Нейтрализация половины функциональных групп ($\alpha = 0.5$) достигается при рН = 4.5. В этих условиях половина групп готова к анионному обмену.

Поскольку при аффинаже серебра используются растворы с рН 1.5 - 2.0 (что соответствует

$\alpha=0.999$), ионит в них практически полностью протонирован. В целом, исходя из значения константы диссоциации, ионит ВП-1П можно отнести к низкоосновным анионитам.

Используя уравнение 4 можно определить pH внутри ионита. Результаты расчетов величины pH представлены в таблице 5.

Таблица 5

pH раствора	Значения pH ионита								
	4.00	3.50	3.00	2.50	2.25	2.00	1.75	1.50	1.25
pH ионита	3.30	3.20	2.90	2.70	2.60	2.60	2.50	2.50	2.40

Анализ полученных результатов показывает, что изменение кислотности внешнего раствора на 3 единицы pH вызывает изменение "кислотности" в фазе ионита только на единицу. Исходя из этого можно предположить, что кислотность раствора не будет оказывать существенного влияния на сорбционную емкость ионита по платиноидам.

Как следует из анализа данных, представленных в таблице 5, при увеличении степени протонирования объем ионита значительно увеличивается. Это касается как насыпного объема, так и истинного. Статистическая обработка по МНК позволила получить следующую зависимость:

$$\sqrt{V_{ст}} = 1.2247 + 0.2121 \cdot \alpha, \quad R=0.97 \quad (7)$$

Это уравнение хорошо согласуется с тем фактом, что процесс протонирования идет путем при-

соединения молекул HCl к функциональным группам ионита, что должно приводить к увеличению объема. Поскольку ионит представляет собой трехмерную структуру, изменение линейных размеров зерна должно быть прямо пропорционально степени протонирования, что и подтверждается приведенным выше уравнением.

В промышленных условиях используются растворы с pH 1.5 - 2.0. При этом ионит полностью протонирован и имеет максимальный объем. Степень увеличения объема при переходе OH^- формы ВП-1П в кислую форму составляет 48%. Поэтому для предотвращения переполнения сорбционной аппаратуры рекомендовано перед загрузкой в колонну перевести ионит в кислую форму.

При определении статической обменной емкости ионита получены результаты, представленные в таблице 6.

Таблица 6

Расчет статической обменной емкости ионита

Номер пробы	$Q_{HCl}^{нач}$	$Q_{HCl}^{равн}$	$Q_{HCl}^{погл}$	$V_{насыщ}$, мл	СОЕ, мг/г
1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	3.1	0
2	0.194	$1.48 \cdot 10^{-5}$	0	3.0	0
3	0.388	$1.15 \cdot 10^{-4}$	0.194	3.1	0.149
4	0.582	$2.45 \cdot 10^{-4}$	0.388	3.1	0.298
5	0.776	$4.47 \cdot 10^{-4}$	0.581	3.1	0.447
6	0.97	$5.37 \cdot 10^{-4}$	0.775	3.2	0.596
7	1.36	$7.41 \cdot 10^{-4}$	1.165	3.3	0.896
8	1.94	$1.38 \cdot 10^{-3}$	1.745	3.6	1.342
9	2.91	$2.57 \cdot 10^{-3}$	2.713	4.1	2.087
10	3.88	$4.68 \cdot 10^{-3}$	3.681	4.3	2.832
11	4.85	0.012	4.644	4.5	3.572
12	5.82	0.206	5.420	4.6	4.169

продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
13	6.79	1.027	5.569	4.6	4.283
14	7.76	1.917	5.649	4.6	4.345
15	8.73	2.817	5.719	4.6	4.399
16	9.70	3.780	5.726	4.6	4.405
17	10.67	4.706	5.770	4.6	4.438
18	11.64	5.742	5.704	4.6	4.388
19	12.61	6.687	5.729	4.6	4.407
20	13.58	7.632	5.754	4.6	4.426
21	14.55	8.432	5.924	4.6	4.557
22	16.49	10.413	5.883	4.6	4.526
23	18.43	12.213	6.023	4.6	4.633

Анализ данных показывает, что в пробах 21-23 количество поглощенной HCl практически не меняется, следовательно при этих условиях емкость ионита максимальна. Среднее значение COE по трем опытам равно 5.943 мг-экв. С учетом того, что использовалась навеска воздушно-сухого ионита массой 1.3 г, получаем значение $COE = 5.943 : 1.3 = 4.57$ мг-экв на 1 г воздушно-сухого ионита. Из проведенных ранее измерений известно, что объем 1.3 г ионита в OH⁻ форме составляет 3.1 мл, а в HNO₃-форме - 4.6 мл. Отсюда получаем значение COE ионита в OH⁻ форме: $5.943 : 1.3 = 1.89$ мг-экв/мл. Аналогично, COE ионита в HNO₃-форме: $5.943 : 4.6 = 1.29$ мг-экв/мл.

Выводы

1) Ионит ВП-1П относится к классу низкоосновных анионитов, имеющих один тип функциональных групп с кажущейся константой диссо-

циации равной $3.09 \cdot 10^{-10}$, что хорошо согласуется с кислотно-основными свойствами пиридина, используемого при синтезе ионита.

2) Емкость ионита ВП-1П по функциональным группам составляет:

4.57 мг-экв на 1 г воздушно-сухого ионита;

1.89 мг-экв на 1 мл ионита в OH⁻ форме;

1.29 мг-экв на 1 мл ионита в HNO₃-форме.

3) Исходя из результатов исследований влияния pH внешнего раствора на pH в фазе ионита, можно предположить, что кислотность раствора не оказывает большого влияния на сорбционную емкость ионита по платиноидам.

4) Установлено, что при переходе ионита из OH⁻ формы в HNO₃-форму объем увеличивается на ~50%. Увеличение объема ионита необходимо учитывать при загрузке сорбционной аппаратуры на участке аффинажа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иониты в цветной металлургии/ Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 324 с.
2. Каталог продукции производственного объединения "Приднепровский химический завод". Днепропетровск, 1994. 167 с.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 320 с.
4. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. 202 с.
5. Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Пахолков В.С. Ионно-обменные материалы, их синтез и свойства. Свердловск: Издательство УПИ, 1969. 189 с.
6. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974. 992 с.

* * * * *