ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ

**Цель работы**: изучение сорбционного метода разделения ме­тал­лов.

**Задание**:установить возможность разделения меди и рения сорбцией на катионите *КУ*-2-8, на основе экс­пе­ри­мен­тальных данных построить выход­ную кривую сорбции ме­ди, рассчитать динамическую емкость сорбента по меди.

Работа состоит из двух частей:

1. изучений условий селективного сорбционного извлечения меди в присутствии примеси рения;
2. изучение процесса элюирования меди из фазы смолы.

***Общие сведения*.** Ионный обмен или ионообменная сорбция – это про­цесс извлече­ния ионов из водных растворов твердым веществом (ионитом), со­про­вождающийся пе­ре­­­хо­дом в водный раствор эквивалентного количества ионов того же знака, содержащихся в составе ионита.

Технология ионного обмена включает:

1) стадию поглощения ионитом из раствора извлекаемого иона, которую принято на­зы­­вать сорбцией;

2) стадию вымывания или элюирования поглощенного иона из ионита в раствор.

Целью ионного обмена является либо концентрирование раствора, либо очистка из­вле­­каемого металла от примесей или разделение близких по свой­ст­вам элементов. Ион­ный об­мен также широко исполь­зуют для полу­чения вы­сокочистой умягченной воды, для обез­врежи­­вания сточных вод.

*Ионный обмен* представляет собой химическую реакцию обмена ионами ионита и раствора. Это процесса извле­че­ния ионов из водного раствора твер­дым веществом (иони­том), сопровождающийся пе­ре­­ходом в водный раствор эквивалент­но­го количества ионов того же знака. При ионном обмене реакции протекают на границе раздела двух фаз – твердой и жид­кой.

Гетерогенная реакция двойного обмена может быть представлена в виде следующих урав­нений:

*RH*  + *NaCl*  ↔ *RNa* + *HCl* , (1)

или

*R1OH* + *NaCl* ↔ *R1Cl*  + *NaOH* , (2)

где *R* и *R1* – матрицы соответственно катионита и анионита;

Н+ и ОН- – противоионы.

Чертой отмечена твердая фаза.

В не­ко­то­­рых случаях ионный обмен про­те­кает од­но­вре­менно с ад­сор­б­ци­ей. В слу­чае, когда слож­­­но определить при­роду поглощения твердым ве­ществом каких-либо соеди­не­ний из раст­вора (ион­ный обмен или адсорбция), процесс называют просто «сорбцией». Ионообменный процесс наиболее эффективен при работе с сильно раз­бав­­­ленными рас­творами с концентрацией ионов металла порядка I *%* или мень­­­ше. При этом при­ме­не­ние сорбции позволяет достигнуть практически пол­­ного их извлечения.

*Ионообменные материалы* – природные и искусственные, органические и неор­га­ни­чес­кие нерастворимые в воде полиэлектролиты, стойкие в водных растворах солей, кис­лот и щелочей высокомолекулярные вещества с раз­ви­той поверхностью, имеющие в сво­ем составе ионогенные группы, способные к обмену с ионами из раствора.

По способности проявлять катионо- или анионообменные свойства их на­зывают со­от­ветственно катионитами и анионитами. Существуют амфо­ли­ты (ам­фотерные поли­элек­тро­литы), обладающие свойствами катионитов и ани­онитов одно­вре­менно.

В гидрометаллургии широко используют синте­ти­чес­кие иони­ты – ионо­об­мен­ные смолы.

*Ионообменные смолы* – искусственные высокомолекулярные органи­чес­кие поли­элек­­тролиты, обладающие ионообменными свойствами. Они состоят из мат­рицы (скеле­та), представляющей собой вы­со­ко­полимерную сетку угле­водородных цепей различного сос­тава (например, сопо­ли­мер сти­ро­ла и ди­ви­нил­бензола), в которую введены ионогенные (функциональные) груп­пы (на­при­­мер, –*SO3H*). Активными группами являются: – *SO3Н*, *– SO3Na*, – *COOH*, – *PO3H2*, – *AsO3Na2*, – *NH3Cl*, ≡ *NOH* и др.

###### Матрица несет положительный или отрицательный заряд, в зависимости от фик­си­ро­ван­­ной в ней части функциональной группы – *полиионов* (в нашем примере –). Фик­си­­­рованные ионы: у катионитов *–* SO3*-*, *–* COO*-*, – PO32-, – AsO32*-*и др., у анионитов – -NH3*+*, = NH2*+*, ≡ NH*+*, ≡ N+. *Про­ти­­во­ионы* функциональной группы (*ОН-*, *Men+*, *Аm-* и т.д., в нашем примере – ионы *Н+*), име­­ю­щие заряд, противоположный заряду полииона мат­ри­цы, компенсируют заряд по­ли­иона и являются подвижными. Они способны обмениваться на другие ионы с зарядом то­го же знака, находя­щие­ся в растворе – *коионы.*

Ионный обмен осуществляют в статических (при контакте ионита с раст­вором в ус­ло­виях перемешивания) или дина­мических (при протекании раствора через ко­лонку с фик­­сированным слоем смолы) условиях.

В процессе ионного обмена иониты проявляют *селективность*, т.е. пред­почти­тель­ное по­глощение одних ионов перед другими при совместном их при­сутствии в растворе, ос­но­ван­ную на различном «сродстве» ионов к смоле. Экспериментально установлены пос­ле­до­ва­тель­­ности поглощения катионов и анионов различными ионитами.

Важной характеристикой ионитов является величина емкости. Обменная емкость иони­та определяется числом ак­тив­ных групп, в милиграмм – эквива­лентах (*мг-экв*), при­хо­­дя­щихся на один грамм (*мл*) или милиграмм смолы. Для теоретических исследований поль­зуются весовым выражением емкости. Ее рассчитывают в *мг-экв* на 1 *г* сухой смолы.

Различают *полную обменную емкость* (*ПОЕ*), *статическую* (*равно­ве­сную*) обменную емкость (*СОЕ*) и *динамическую* обменную емкость (*ДОЕ*). Для практических целей ис­поль­зуют понятие о рабочей обменной ем­кос­ти, соответствующей конкретным рабочим ус­ловиям. *СОЕ* в конкретных усло­виях зависит от суммы факторов, влияющих на сос­тоя­ние рав­но­весия.

*Полная обменная емкость* (*ПОЕ*) выражает количество сорбированных ионов в слу­чае заполнения всех активных центров ионита.

*Ста­ти­чес­кая обменная емкость* (*СОЕ*) – емкость смолы при до­сти­же­нии равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и сос­тава. Таким образом, статическая емкость – непостоянная величина.

*Динамическая (рабочая) обменная ем­кость* (*ДОЕ*) – ко­ли­чество ионов, по­глощенных смолой при фильтрации раствора через слой ее до достижения «проскока» сорбируемого иона, т.е. появления в фильтрате некоторой не­боль­шой концентрации иона (например, 1,0 % от исходной концентрации). *ДОЕ* не является постоянной величиной – она зависит от скорости пропус­ка­ния раствора через смолу, величин зерен смолы, состава раствора и темпе­ра­ту­ры.

Значения *СОЕ* и *ДОЕ* меньше значения *ПОЕ* и служит основанием для выбора ионита.

Рабочая емкость определяется по «выходной» кри­­­­вой сорбции (рису- нок 1). Она показывает зависимость концентрации обмени­ваю­щихся ионов в фильтрате от объема пропущенного раствора.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Рисунок 1. Выходная кривая сорбции.

Рабочей емкости соответствует площадь *S1* (до проскока). Площадь, ог­ра­­ниченная вы­ходной кривой, горизонтальной линией, соответствующей ис­ход­ной кон­цент­ра­ции раствора, и осями координат (*S1 + S2*), отвечает *пол­ной ди­­нами­чес­кой обменной емкости* (*ПДОЕ*). Величина *ПДОЕ* больше *СОЕ* для дан­ного раствора, однако меньше *ПОЕ*, так как к моменту, когда концентра­ция иона в фильтрате становится равной концентрации его в исходном раст­во­­ре, еще не достигается полное замещение вытесняемого иона в зерне смо­лы. В пределе, при продолжении пропускания раствора через колонку *ПДОЕ* становится равной *ПОЕ*.

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют *элюиро­ва­ни­ем*. В резуль­та­те получают элюаты с концентрацией металла в 100 и более раз выше, чем в исходных растворах.

Катиониты и аниониты обычно первоначально «заряжают» (насыщают) про­тиво­иона­ми определенного знака. Поэтому говорят о катионитах в *H+*, *NH*+4, *Na*+ и т.д. форме; об анионитах – в *SO4* 2-, *Cl-*, *OH*-  форме.

### ***Порядок выполнения работы и описание лабораторной установки***

Разработан сорбционный процесс селективного извлече­ния меди из раст­воров после под­земного или кучного выщелачивания бедных окислен­ных руд.

В основе данного процесса лежит реакция:

2*R-S03H* + *CuSO4* →*(R-SO3)2Cu* + *H 2SO4*, (3)

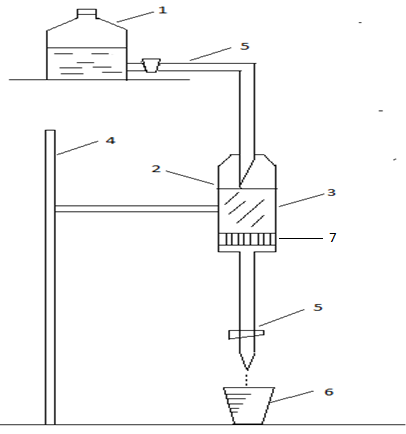
где *R* – полимерный радикал (в случае *КУ*-2-8 – это сопо­лимер стирола с ди­ви­­нилбен­зо­лом).

Лабораторная работа состоит из двух частей:

а) изучение сорбции меди из раствора на смоле *КУ*-2-8 в при­сутствии рения; б) изучение элюирования поглощенной *КУ*-2-8 меди раствором соляной кислоты.

В задачу первой части работы входит определение полной объемной ем­кости катио­ни­та *КУ*-2-8 по меди и изучение поведения рения в ходе про­цес­са, установление степени кон­­центриро­ва­ния раствора за цикл сорбции – элю­и­рования.

Работа выполняется на установке, состоящей из колонки (*D*= 20 *мм*, *h* = I30 *мм*), за­пол­ненной смолой *КУ*-2-8 (см. рисунок 2).



1 – напорный сосуд с исходным раствором; 2 – ионообмен­ная колонка;

3 – ионит *КУ*-2-8; 4 – штатив; 5 – краны; 6 - мензурка

Рисунок 2. Схема лабораторной установки.

Перед проведением сорбции ионов металлов ионит *КУ*-2-8 переводят в водородную форму, осуществляя его обработку 5 *%*-ным раст­во­ром соляной кислоты при объем­ном со­­от­ношении ионит: раствор 1:10 в те­че­ние 2-х ч. За­тем ионит отмы­вают дистил­лиро­ван­ной водой до исчезновения в про­мыв­ных водах ионов хло­ра (качественный анализ на *С1*--ион проводят азотнокислым серебром).

Медьсодержащий раствор готовят растворением навески сер­нокислой ме­ди в дис­тил­ли­ро­ванной воде (0,5 *г/л* *CuSO*4).

В колонку загружают 20 *мл* ионита *КУ*-2-8 в водородной фор­ме. Через слой ионита про­пускают медь- и ренийсодержащий раствор со скоростью ~ 100 *мл*/*ч*. Для регули­ро­ва­ния скорости подачи растворов служат краны.

а) Изучение сорбции меди на смоле КУ-2-6 в присутствии примеси рения

Первая часть работы состоит в снятии выходной кривой поглощения при заданных условиях.

Исходный раствор с концентрацией ~ 0,5 *г/л* меди и примеси рения пропускают через слой смолы со скоростью 1 *уд. об/ч* – 10 *уд. об/ч*. Заданную скорость устанавливают с по­мощью секундомера и мерного цилиндра (на 10 *мл*) при пропускании дистиллированной во­­ды через колонну, а затем начинают подачу в бюретку раствора с установленной ско­ростью. В после­довательно вытекающих порциях раствора по 20 *мл* определяют кон­цен­тра­цию ме­ди. В исходном растворе, первой и конечной пробах фильтрата качественным ме­­тодом ана­лиза оп­ре­деляют присутствие рения. Пропускание раствора с одной ско­ростью проис­хо­дит непрерывно и заканчивается при достижении насыщения сорбента по ме­­­ди, при этом кон­центрация меди в последней пробе фильтрата становится равной ис­ход­ной концентрации ме­тал­ла в растворе.

Методики определения меди и рения даны ниже.

Результаты анализов представляют в форме таблицы 1, по которым строят выходную кривую сорбции меди, рассчитывают динамическую об­мен­ную емкость (*ДОЕ*) и полную динамическую обменную емкость (*ПДОЕ*) ионита в условиях экс­перимента:

, (4)

, (5)

где *СCu1* – суммарное количество меди в смоле до проскока сорбируемого иона через слой ионита, *мг-экв*;

*СCu2* – суммарное количество меди в смоле до полного ее насыщения сор­бируе­мым ионом, *мг-экв*;

g – навеска воздушно-сухой смолы.

Нa ос­новании качественного анализа рения в исходном растворе и ра­фи­нате оцени­вают поведение рения в процессе сорбции.

Таблица 1 – Форма записи результатов опытов по сорбции меди на *КУ*-2-8

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № порции фильт-  рата | С*Си* в порции фильтрата,  *г/л* | Масса меди в порции фильтрата,  *мг* | Масса ме­ди, по­глощенной смолой,  *мг* | Σ *Си* в смоле,  *мг* | Емкость смолы по меди,  *мг-экв/мл (мг-экв/г)* |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |
| Примечание: *V*фильтрата = … *мл*; υ = … *мл/мин*; *ССи* в исх. порции фильтрата =… *г*; *g* смолы =…*г* | | | | | |

***б) Изучение процесса элюирования меди***

Элюирование меди проводят 5 *%*-ным раствором *HCI* из смолы, пол­ностью на­сы­щен­­ной металлом. Элюент подается самотеком из другого на­пор­ного сосуда, установлен­но­­го выше верхне­го края ионообменной колонки. Элюент пропускают со скоростью ~ 60 *мл/ч* с отбором фракций (~ 20 *мл*).

Количество меди на смоле рассчитывают исходя из полученных в пер­вой части ра­бо­ты данных о емкости *КУ*-2-8 по меди для на­вески сорбента 18 *мг* (20 *мл*). Элюирование завер­ша­ют до отсутствия в пробе элюата меди.

Результаты опытов представляют в форме таблицы 2, а также изобра­жают графи­чес­кую кривую элюирования меди (зависимость концентрации ме­ди в элюате от объема про­пу­щенного элюирующего раствора).

# Таблица 2 – Форма записи результаты опытов по элюированию меди из

фазы смолы

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № пор­ции  элюата | Объем  пор­ции  элю­ата  (υ1),  *мл* | Объем р-ра *Nа2S2O3*,  пошедший на титро­вание (υ2),  *мл* | *ССи* в порции элю­ата,  *г/л* | Масса элюированой ме­ди в пор­ции элюата,  *г* | Степень из­вле­че­ния меди в элюат, *%* |

***Методы анализа меди и рения в водных растворах***

***1. Определение концентрации меди.*** Пробу раствора (2-5 *мл*) отбирают в колбу для тит­­ро­вания, прибавляют 50 *мл* дистиллированной воды, I *г* кристаллического йодистого ка­лия (на шпателе). Выделившийся иод титруют 0,1*N* раствором *Nа2S2O3*; в конце тит­ро­ва­ния, когда раствор будет иметь светло-желтую окраску, добавляют I *мл* 0,5 *%*-ного раство­ра крахмала. Синяя окраска раствора должна при дальнейшем титровании исчезнуть от од­­ной капли добавленного раствора *Nа2S2O3*.

### Концентрацию меди в растворе рассчитывают по формуле

*ССи* = , *г/л*,(6)

где *а*  – объем раствора, взятого для анализа (аликвотная часть), *мл*;

υ – объем раствора *Nа2S2O3*, пошедший на титрование;

*Т* – титр раствора *Nа2S2O3* по меди (*Т* для 0,1*N Nа2S2O3* равен 0,00635 *г/л*).

***2. Качественный анализ на рений.*** Получение окрашенных комплек­с­ных соеди­не­ний рения в основ­ном связано с восстановлением *Re* (VII) и пос­ле­дующим взаимо­дей­ст­ви­ем его с комплексующими реагентами. В качестве вос­стано­вителей обычно применя­ют *Sn* (ΙΙ), *Ti* (ΙΙΙ), металлический цинк. Вос­становленный рений образует окрашенные со­е­­ди­не­ния с лигандами: ро­да­ни­дол, диметилглиоксим, толуол-3,4-дитиолом, суль­фитом, 3-мир­капто -4- окситолуолом, ферроцианидом.

Для обнаружения рения используется реакция образования оранжевого роданидного комплекса рения [*Re2O2(SСN)8*]3- и при взаимодействии в кислой среде перренат-иона с *KSСN* и *SnCl2*.

При фотометрическом определении рения имеют место следую­щие реакции:

*ReO* + *Sn* 2+ + 5*SСN*¯ + 6*H*+ = [*ReO*(*SCN*)5]2- + *Sn*4+ + 3*H2O*, (7)

4[*ReO*(*SCN*)5]2- + *Sn* 2+ = 2[*Re2O2*(*SCN*)8]3- + 4*SCN - + Sn*4+. (8)

*Порядок выполнения анализа*. На часовое стекло нанести 5–6 капель ис­следуемого раст­вора, 2–3 капли концентрированной соляной кислоты, 5 ка­пель 10 *%­*-ного раствора *NaSCN*, 2 капли 20 *%*-ного раствора *SnCl2*. Смесь раз­ба­вить несколькими каплями воды. Раст­вор в присутствии рения при­обре­тает оранжевый цвет.

#### Контрольные вопросы

1. Каковы состав, строение и способы получения ионообменных смол?

2. Какие ионогенные группы вводятся в состав катионо- и анионо­об­менных смол?

1. Какие фиксированные ионы входят в состав ионообменных смол раз­личных ти­пов?
2. Какие иониты относят к амфолитам?

5. Что называют полной обменной емкостью, рабочей об­менной ем­костью, как они определяются и от каких факторов зависят?

6. Что называют коэффициентом набухания смолы, коэффициен­том из­би­ратель­нос­ти при ионном обмене?

7. Что такое изотерма ионного обмена?

8. Механизм ионного обмена?

9. Закономерности пленочной и гелевой кинетик?

10. Каков порядок величины коэффициента диффузии ионов в смоле и от каких фак­то­ров он зависит?

11. Как осуществляется разделение ионов на смоле при фронтальной и элюентной хро­­­­матографии?

***Список******литературы***

1. Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман, Теория гидро­метал­лур­гических про­цес­сов. – М.: Ин­тер­­мет Инжиниринг, 2003. – 462 с.

2. В.А. Луганов, А.О. Байконурова, Е.Н. Сажин. Основы гидроме­тал­лур­ги­ческих процес­сов. – Алматы: КазНТУ, 2005. – 219 с.