

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт цветных металлов и материаловедения

Кафедра органической и аналитической химии

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ Б.Н. Кузнецов
« ____ » _____ 2016г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

04.03.01 - Химия

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИОННОГО
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ
НА РЯДЕ АНИОНИТОВ**

Руководитель _____ доцент, канд.хим.наук О. Н. Кононова

Выпускник _____ А. И. Иванов

Красноярск 2016

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Исследование кинетики сорбционного концентрирования серебра (I) из хлоридных растворов на ряде анионитов» содержит 36 страниц текстового документа, 1 приложение, ссылки на 24 литературный источник, 13 рисунков.

СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ, АНИОНИТ, СЕРЕБРО,
СОРБЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ.

Цели работы:

- изучить процесс сорбционного концентрирования серебра (I) из свежеприготовленных хлоридных растворов;
- рассчитать основные сорбционные параметры;
- исследовать процесс кинетики сорбционного концентрирования серебра (I) из свежеприготовленных хлоридных растворов;
- рассчитать основные кинетические параметры;
- установить тип и модель кинетики процесса сорбции серебра (I) из хлоридных сред.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Литературная часть	6
1.1 Физико-химические характеристики серебра.....	6
1.2 Ионные состояния серебра в хлоридных средах	9
1.3 Сорбция серебра на различных типах сорбентов	10
1.4 Кинетика сорбции серебра (I) из хлоридных сред	13
2 Экспериментальная часть	16
2.1 Приборы и реактивы	16
2.2 Выбор объектов исследования	16
2.3 Характеристики ионитов	17
2.4 Подготовка сорбентов к работе	17
2.5 Методики эксперимента	18
2.5.1 Приготовление исходных растворов.....	18
2.5.2 Приготовление хлоридных комплексов серебра (I)	18
2.5.3 Определение хлоридных комплексов серебра (I).....	19
2.5.4 Сорбционное концентрирование серебра (I)	19
2.5.5 Проведение кинетического исследования	20
Обсуждение результатов	22
Выводы	31
Список литературы	32
Приложение А	35
Аннотация на английском языке	36

ВВЕДЕНИЕ

Серебро – металл, известный человеку с древнейших времен. Высокая химическая устойчивость, ценные физические свойства и красивый внешний вид сделали его незаменимым материалом для изготовления разменных монет, украшений и предметов быта. Сплавы серебра применяются в различных областях техники: в качестве катализатора, припоев для электрических контактов. Бактерицидное действие серебра широко используется в санитарии и медицине. Способность некоторых соединений серебра восстанавливаться под действием фотонов света и давать скрытое изображение на пластинке легло в основу фотографии [1].

Широкое применение серебра и его соединений стимулирует разработку и развитие методов качественного обнаружения и количественного определения этого элемента. Аналитическая химия больших количеств серебра в своих основных чертах сформировалась достаточно давно. В последние десятилетия возникла новая проблема обнаружения и определения микроколичеств элементов. Хорошо известно, что физико-химические свойства многих сложных материалов часто и в очень сильной степени зависят от содержания микроэлементов. В соответствии с течением науки для серебра были найдены высокочувствительные реагенты и реакции, позволяющие обнаруживать и определять малые его количества.

Известно, что сорбционные методы концентрирования ионов благородных металлов являются экологически безопасными, эффективными и хорошо сочетающимися с методами последующего определения этих элементов. Огромный интерес представляет извлечение серебра из хлоридных сред, поскольку они считаются одними из самых эффективных при извлечении благородных металлов [2].

Для того чтобы аниониты могли быть использованы в производственных целях, необходимо знание не только сорбционных, но и

кинетических свойств, поскольку достаточная скорость протекания ионообменных процессов позволит успешно внедрить разработанные методики в производство. В связи с этим целью данной работы является исследование кинетики сорбционного концентрирования серебра (I) из хлоридных растворов на ряде анионитов, поскольку данные среды в процессах извлечения серебра остаются малоизученными и не внедренными в производство.

Глава 1 ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Физико-химические характеристики серебра

Серебро принадлежит к первой группе периодической системы Д. И. Менделеева и располагается в 5-м периоде между палладием и кадмием. Порядковый номер 47. По своим химическим свойствам и условиям нахождения в природе является благородным металлом. Распределение электронов по атомным орбиталям следующее: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$. Атомная масса серебра по углеродной шкале равна 107,868. Элемент представляет естественную смесь двух устойчивых изотопов $^{107}_{47}\text{Ag}$ и $^{109}_{47}\text{Ag}$. Искусственно получены многие радиоактивные изотопы серебра с массовым числом, колеблющимся в пределах от 102 до 117 [1].

Содержание серебра в земной коре составляет $1 \cdot 10^{-5}$ масс.% по Ферсману и Виноградову. В метеоритах серебро содержится в количестве $3,3 \cdot 10^{-4}$ %. Следы серебра – около 0,02 мг на 100 г сухого вещества – содержатся в организмах млекопитающих, органах человека а также в морской воде – от 0,3 до 10 мг/м. Серебро встречается в самородном состоянии в виде редких минералов, входящих, как правило, в состав полиметаллических руд – сульфидов свинца, цинка, меди. Из таких минералов наибольшее значение имеют аргентит (Ag_2S), пираргирит (Ag_3SbS_3), прустит (Ag_3AsS_3), серебряная амальгама (Hg_3Ag_2).

По внешнему виду серебро – металл серебристо-белого цвета, пластичный и легко полирующийся. Из всех металлов имеет наивысшую отражательную способность (95 % оранжево-красной части спектра), электро- и теплопроводность. Кристаллическая решетка гранцентрированная кубическая.

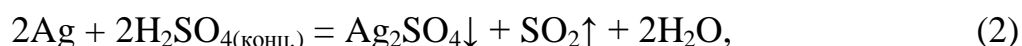
Основные физические свойства: плотность (20 °С) = 10,5 г/см³; T_{пл.} = 960,5 °С; T_{кип.} = 2212 °С; теплопроводность (0 °С) = 1,0 кал/см·с·град; электропроводность (25 °С) = 62,97·10⁻⁴ ом⁻¹·см⁻¹ [2].

В своих соединениях серебро проявляет преимущественно степень окисления +1. Окисление до двухвалентного состояния производится действием сильных окислителей, например, озона или персульфатов на соли серебра (I). Известны также крайне неустойчивые соединения серебра в степени окисления +3 [3].

Серебро находится в ряду напряжений левее водорода, поэтому не вытесняет его из воды и кислот-неокислителей. С кислотами-окислителями оно реагирует с образованием солей серебра (I):



Образование малорастворимого сульфата препятствует быстрому растворению металла:

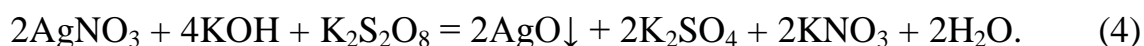


поэтому лучшим способом перевода серебра в раствор является реакция с концентрированной азотной кислотой [1]:

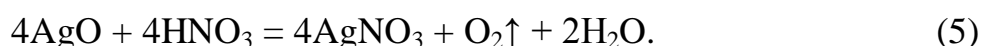


Самой устойчивой формой оксида является Ag₂O, для которого характерны основные свойства.

Черный осадок AgO образуется при окислении солей серебра (I) в щелочной среде пероксодисульфатом, взятом в избытке:



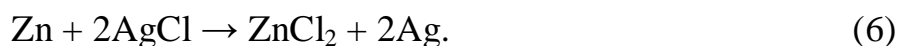
Благодаря присутствию ионов Ag³⁺ оксид AgO является сильным окислителем [3]:



Галогениды серебра выпадают из раствора нитрата серебра при действии на него галогенид-ионов в виде тяжелых творожистых осадков: белого (хлорид), бледно-желтого (бромид) и желтого (иодид), не

растворимых в кислотах. Фторид серебра напротив очень хорошо растворим в воде и даже способен образовывать гидраты $\text{AgF} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2, 4$).

При хранении на свету хлорид, бромид и иодид серебра темнеют, постепенно разлагаясь на простые вещества. Окислительные свойства галогенидов проявляются в реакциях с восстановителями [2]:



Сплавление хлорида серебра с содой и селитрой используют для регенерации серебра из остатков [3]:



При совместном действии на AgCl растворов KCl и KBr образуются смешанные комплексы различного состава. Такие комплексы обладают повышенной устойчивостью в растворах по сравнению с однородными хлоридными, бромидными или иодидными хелатами [1].

Комплексные анионы образуются также при действии на осадки галогенидов серебра растворов щелочных галогенидов, аммиака, цианидов, роданидов, ферро-, селено- и арсеноцианатов и других ионов [3].

Описано много комплексных соединений серебра с органическими лигандами. Известны комплексы серебра с ненасыщенными и насыщенными углеводородами, с карбоновыми кислотами, с аминокислотами, тиокислотами, комплексонами, с многочисленными аминами ароматического и жирного ряда, с лигандами, содержащими фосфор и мышьяк, азот и серу, азот и селен, фосфор и серу, с дикетонами и многими другими веществами. Однако не все из них имеют одинаковое значение для аналитической химии.

К наиболее важным органическим комплексным соединениям серебра относятся ацетирид серебра C_2Ag_2 , ацетат серебра CH_3COOAg (существует в равновесии с анионом $\text{Ag}[\text{CH}_3\text{COO}]_2^-$), оксалат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, тартрат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, цитрат серебра $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_7$, комплексы с барбитуровой и пиридинкарбоновыми кислотами, тиомочевинной, тиоацетамидом, дитизоном и многими другими [4].

1.2 Ионные состояния серебра в хлоридных средах

Несмотря на малую растворимость моногалогенидов серебра, при возрастании концентрации галогенид-ионов в растворе начинают образовываться комплексные соединения различного состава. Так, при концентрации KCl 0,1 – 0,5 моль/л в растворе преимущественно образуется комплексный анион $[\text{AgCl}_2]^-$, а при увеличении концентрации KCl $> 1,5$ моль/л преобладает комплекс $[\text{AgCl}_4]^{3-}$; в промежуточной области концентраций существуют оба вида комплексов, а так же $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ [1].

С ростом концентрации Cl^- - ионов растворимость AgCl сначала резко падает в результате действия эффекта одноименного иона, а потом возрастает, проходя через минимум. Растворимость начинает повышаться, вследствие образования хлоридного комплекса $[\text{AgCl}_2]^-$. Концентрация хлорид-ионов, при которой растворимость осадка AgCl минимальна равна $1 \cdot 10^{-2,37}$ моль/л. Ход кривой $S = f([\text{Cl}^-])$ представлен на рисунке 1 [5]:

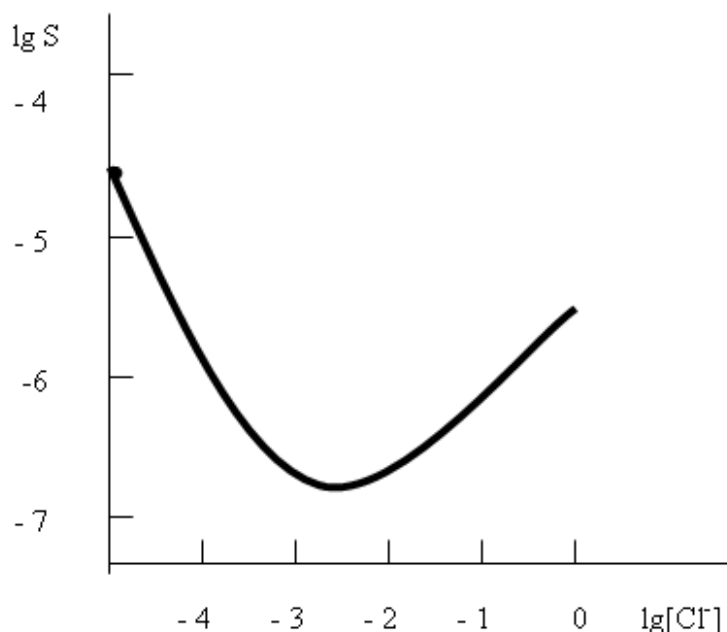


Рисунок 1 – Зависимость растворимости S хлорида серебра от концентрации хлорид-ионов [5].

Рассчитать минимальную растворимость AgCl можно из соответствующих уравнений, либо исходя из рисунка 1. Она приблизительно равна $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

В таблице 1 приведены константы комплексообразования для хлорида серебра в среде Cl^- при ионной силе раствора $\mu = 0,2 \text{ M}$ [6].

Таблица 1 – Константы ступенчатого образования хлоридных комплексов серебра [6]

Образующийся комплекс	pK_p
$[\text{AgCl}_2]^-$	1,87
$[\text{AgCl}_3]^{2-}$	0,32
$[\text{AgCl}_4]^{3-}$	-0,51

1.3 Сорбция серебра на различных типах сорбентов

Селективность комплексообразующих сорбентов по отношению к ионам металлов либо комплексным ионам обусловлена природой функциональных групп, закрепленных на полимерной матрице. Кроме того, на взаимодействие с сорбируемыми ионами сильно влияет полимерная матрица.

Зачастую серебро в промышленных растворах сопутствует золоту, поэтому при разработке технологии ионообменного извлечения золота учитывают возможность извлечения серебра [7].

Авторы [8] изучали поведение серебра при сорбции анионитами АМ и АН-18 из растворов от цианирования золотосодержащих руд. Предельно допустимая обменная емкость по серебру составила для анионита АМ – 134,8 мг/л, для АН-18 – 153,6 мг/л. При сорбции серебра из многокомпонентных растворов емкость смол АМ и АН-18 резко снижалась, особенно в присутствии в растворе цинка. Мышьяк и сурьма при наличии их в растворе до 10 мг/л не оказывали заметного влияния на емкость по серебру и золоту.

Сорбция серебра в двух- и многокомпонентных растворах подавляется в значительно большей степени, чем золота [7].

Авторы [9] изучали восстановительную способность амфотерных ионитов, используя это явление для накопления серебра на синтезированном ими ионите ВСТ в Na-форме. Через слой смолы пропускали раствор AgNO_3 . При хранении смолы через некоторое время наблюдалось восстановление ионов серебра в фазе ионита до металла, о чем свидетельствовало почернение смолы и восстановление ее способности к дальнейшему поглощению ионов серебра из раствора. С появлением ионов серебра в фильтрате подача раствора AgNO_3 прекращалась, вместо него через смолу пропускали раствор гидрохинона с NaOH. При этом поглощенные смолой катионы серебра восстанавливались гидрохиноном до металла, а зерна смолы покрывались слоем серебра, кристаллы которого были видны визуально.

Этими же авторами была предпринята попытка применить разработанную методику при извлечении комплексных анионов серебра $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Однако в нейтральных и щелочных растворах основные группы амфотерного ионита диссоциируют слабо. При подкислении раствора наблюдалось выпадение осадка AgCN .

Аналогичные явления при сорбции ионов серебра из тиосульфатных растворов наблюдали также авторы [10] при испытании катионита Вофанит Р. Они установили, что восстановителем серебра является сам катионит, который при этом претерпевает химические изменения и с течением времени теряет способность к ионному обмену.

Аниониты, по наблюдениям данных исследователей, являются катализаторами и не изменяют своей емкости с течением времени. Исследования проводили на анионитах Н, ММГ, ММ-2Н, МГ-114, МФД.

Автор [11] в статических и динамических условиях подробно исследовал сорбцию серебра из его азотнокислых растворов ионитами КУ-2, КУ-2П, КУ-1, КУ-36, сульфоглем, ФЦ, КБ-4П-2, КБ-2П и СГ-1 в Н- и NH_4 -форме, амфолитами АНКБ-1 и АВКБ-1 в Н- NO_3 и NH_4 - NO_3 – формах. Им

найденно, что наибольшей сорбционной емкостью обладают карбоксильные катиониты в NH_4 -форме.

Авторы [12] в своей статье использовали анионит Purolite S 990 при извлечении комплексных хлоридов благородных металлов (в том числе и серебра) в процессе переработки упорных сульфидных руд и концентратов месторождения Сухой Лог. При десорбции серебро вместе с золотом связывалось в сульфитные комплексы, и уже из подкисленного элюата выделялись в металлическом состоянии в осадок, содержащий ~100% этих металлов.

В статье [13] были исследованы сорбционные свойства ряда новых образцов ионитов марки Purolite и проведено их сравнение с отечественными анионитами АМ-2Б и АВ-17-10П при извлечении тиосульфатных комплексов золота и серебра из модельных и реальных растворов после выщелачивания. Было установлено, что макропористый высокоосновный анионит Purolite А530 обладает наилучшими сорбционными характеристиками среди других сорбентов этой фирмы и почти не уступает по своим свойствам отечественному аналогу АВ-17-10П. Авторы рекомендуют оба ионита для сорбции золота и серебра из тиосульфатных производственных растворов.

Авторы [14] проводили расчет термодинамических свойств комплексов золота и серебра смешанного состава. В общей сложности были выполнены квантово-химические расчеты величин теплот образования и энергий гидратации для 224 комплексов Au(I) , Au(III) и Ag(I) различной конфигурации с цианид-, тиоцианат- и тиосульфатными лигандами в различных сочетаниях.

Комплексные соединения Ag(I) линейной конфигурации проявляли высокую устойчивость геометрии. Для всех вариантов комплексных ионов рассчитанные значения энергий образования отрицательны, т.е. конфигурации энергетически выгодны.

В комплексных соединениях Ag(I) тетраэдрической конфигурации происходит сильное искажение геометрии, вплоть до распада на фрагменты.

Энергии гидратации комплексов серебра с цианид- и тиационат-лигандами порядка 1300-1500 кДж/моль, и 2200-2600 кДж/моль – с тиосульфатными.

Проводили расчет взаимодействия 15 наиболее устойчивых комплексов серебра с сорбентом АМ-2Б. В комплексах линейной конфигурации минимум потенциальной энергии находится на расстояниях порядка 4-5 Å. Для тетраэдрических комплексов это расстояние увеличилось до 7,5-8,5 Å.

Цианидные комплексы серебра с участием тиоцианат- и тиосульфат-ионов имеют более высокую устойчивость, чем просто цианидные. В сорбционном связывании на анионите АМ-2Б принимают участие как атомы металла, так и атомы азота, кислорода и серы лигандов, в том числе за счет образования энергии связи. Средняя энергия связи сорбционных комплексов серебра составляет величину порядка 100 кДж/моль.

1.4 Кинетика сорбции серебра (I) из хлоридных сред

Многочисленные исследования показали, что процесс обмена противоионов включает в себя пять последовательных стадий [15]:

- перемещение вытесняющего иона через пленку, окружающую зерно, к его поверхности (пленочная, внешнедиффузионная кинетика);
- перемещение вытесняющего иона внутри зерна к фиксированным ионам, то есть к точке обмена (гелевая, внутридиффузионная кинетика);
- химическая реакция двойного обмена (химическая кинетика);
- перемещение вытесняемого иона внутри зерна от точки обмена поверхности;
- перемещение вытесняемого иона через пленку, окружающую зерно.

Различают два общих диффузионных типа кинетики ионного обмена [7]:

- внешнедиффузионная (пленочная), которая лимитируется взаимодействием ионов в пленке раствора вблизи зерна ионита;
- внутريدиффузионная (гелевая), которая определяется взаимодействием ионов внутри зерна ионита.

Гелевая кинетика наблюдается, как правило, при сорбции из растворов с концентрацией извлекаемого иона $> 0,1$ моль/л, а пленочная – при концентрации $< 0,001$ моль/л [16].

Гелевый механизм кинетики описывают следующие модели:

1. Модель Бойда-Адамса (лимитирующая стадия – диффузия в геле); здесь наблюдается линейная зависимость функции $Vt = f(t)$. В литературе [17] приводится таблица значений F как функции Vt .
2. Модель Шмуклера (лимитирующая стадия – быстрая химическая реакция, сопровождаемая диффузией в геле) [18]. Предполагается, что насыщение ионита происходит ровным движущим фронтом, на границе которого протекает быстрая химическая реакция, лимитируемая диффузией реагента. Наблюдается линейная зависимость функции $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = f(t)$.

В случае, когда обмен определяется пленочной диффузией, наблюдается линейная зависимость функции $-\lg(1-F)$ от t [18].

Кроме диффузионной модели, существует химическая модель кинетики процесса ионного обмена. В этой модели описание скорости процесса производится с помощью эмпирических и полуэмпирических зависимостей, ионный обмен рассматривается как химическая реакция, которой можно приписать определенный порядок [19].

Существенными чертами чисто химической кинетики процесса являются [20]: независимость скорости обмена от степени измельчения частиц ионита; независимость скорости обмена от скорости протекания или перемешивания раствора; зависимость скорости обмена от концентрации

ионов в растворе; подчинение кинетики процесса одному из формальных кинетических уравнений химической кинетики; значительно более высокий температурный коэффициент, характерный для химических процессов.

Химическую модель описывает модель Фроста-Пирсона [21]. О том, что скорость процесса сорбции контролируется химической реакцией судят по линейности функции $\lg Z$ от t и константа скорости может быть определена из наклона этой зависимости.

$$\lg Z = \frac{2k(Q_0 - Q_\infty)t}{Q_\infty}, \quad (8)$$

$$Z = \frac{(Q_t(Q_0 - 2Q_\infty) + Q_0Q_\infty)}{Q_0(Q_\infty - Q_t)}, \quad (9)$$

где Q_0 – исходное количество раствора, взятое в каждом эксперименте, ммоль;

Q_t – количество ионов, сорбируемых к моменту времени t , ммоль;

Q_∞ – количество ионов, сорбируемых к моменту равновесия, ммоль;

k – константа скорости, л/моль·с.

На основании представленного выше материала можно заключить, что кинетика сорбционного концентрирования хлоридных комплексов серебра (I) практически не исследована и представляет большой научный интерес установление механизма кинетики ионообменного процесса.

Глава 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приборы и реактивы

- Весы аналитические Mettler Toledo XP 6035;
- Спектрофотометр СРЕКОЛ 1300;
- Фотоэлектроколориметр КФК-2;
- Рубеановодородная кислота $C_2H_4N_2S_2$, ч.д.а.;
- Спирт этиловый «Люкс», 96%;
- Нитрат серебра $AgNO_3$, х.ч.;
- Хлороводородная кислота HCl , х.ч.;
- Гидрофосфат калия K_2HPO_4 , ч.д.а.

2.2 Выбор объектов исследования

Наиболее перспективным и экономически выгодным методом извлечения благородных металлов является сорбционное концентрирование с использованием сорбентов разных типов, характеризующихся высокой эффективностью и избирательностью. Для реализации этого метода необходимы промышленно доступные, недефицитные, легко генерируемые или утилизируемые сорбенты. Как уже указывалось выше, хлоридные среды являются одними из самых благоприятных при извлечении благородных металлов. Однако процессы сорбции серебра из таких сред по прежнему остаются малоизученными. Поэтому в данной работе проведен поиск селективных сорбентов для сорбционного извлечения серебра (I) из хлоридных сред на различных типах сорбентов. На основании предварительно проведенных исследований нами были взяты аниониты Purolite S 985, Purolite A 111 и Purolite A 300 (Великобритания).

2.3 Характеристики ионитов

Физико-химические характеристики изучаемых сорбентов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики исследуемых макропористых ионитов [22-24]

Марка ионита	Функциональные группы	ОЕ по Cl^- иону, экв/л	Гигроскопичность, %	Набухаемость, %
Purolite S 985	ПАГ	2,3	52-57	20
Purolite A 300	ЧАО	1,4	40-45	10
Purolite A 111	ТА	1,7	56-62	40

Примечание: ПАГ – полиаминные группы, ЧАО – четвертичные аммониевые основания, ТА – третичные аминогруппы.

2.4 Подготовка сорбентов к работе

Так как выбранные для работы иониты являются синтетическими смолами, они содержат различные органические и неорганические примеси. Поэтому иониты необходимо подвергать предварительной обработке (кондиционированию) для очистки от примесей [7].

Воздушно-сухие сорбенты подвергают набуханию в насыщенном растворе хлорида натрия в течение суток. Затем раствор сливают, сорбенты промывают дистиллированной водой до тех пор, пока вода на выходе не будет давать отрицательную реакцию на хлорид-ионы. Качественным реактивом на хлорид-ионы является раствор нитрата серебра (I).

Далее сорбенты заливают двукратным избытком 1М раствора соляной кислоты, после чего промывают дистиллированной водой до слабокислой реакции (рН 5 – 6).

Следующая стадия кондиционирования – обработка ионитов двукратным избытком 1М раствора гидроксида натрия, после чего их промывают дистиллированной водой до слабощелочной реакции (рН 8 – 9). На данной стадии завершается подготовка ионитов, синтезированных фирмой Purolite, поскольку иониты, производимые этой фирмой, принадлежат марке «ч.д.а.» [8].

2.5 Методики эксперимента

2.5.1 Приготовление исходных растворов

Исходный рабочий раствор нитрата серебра (I) готовили растворением точной навески AgNO_3 (масса навески 0,173 г) в небольшом объеме дистиллированной воды. Затем раствор переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки. Полученный раствор сохраняли в склянке из темного стекла.

0,1%-ый раствор рубеоноводородной кислоты готовили растворением точной навески (масса навески 0,25 г) в 250 мл этилового спирта. Полученный раствор осторожно нагревали на водяной бане до полного растворения осадка.

2.5.2 Приготовление хлоридных комплексов серебра (I)

В мерных колбах на 50 мл методом разбавления в соответствии с законом эквивалентов готовили серию стандартных растворов AgNO_3 с концентрацией по Ag^+ 0,0005, 0,001, 0,0015, 0,002 моль/л. Затем в колбах на 25 мл к полученным растворам приливали 4 М HCl , соблюдая следующие пропорции: 1 часть раствора AgNO_3 на 2 части соляной кислоты.

Синтезированные комплексы рекомендуется хранить в защищенном от прямых солнечных лучей месте.

2.5.3 Определение хлоридных комплексов серебра (I)

Растворы хлоридных комплексов серебра, приготовленные по методике 2.5.2 помещали в склянку, приливали 0,1%-ый раствор рубеоноводородной кислоты, соблюдая соотношение реагентов 1:1, и перемешивали. Оптическую плотность измеряли на фотометре КФК-2 при длине волны $\lambda = 400$ нм в кюветах толщиной 2 см по отношению к раствору «холостого» опыта. Градуировочный график для 4 М HCl приведен в Приложении А.

2.5.4 Сорбционное концентрирование серебра (I)

Навески ионитов (0,1 г) заливали в колбах 10,0 мл хлоридного комплекса $[\text{AgCl}_2]^-$ с концентрацией ионов металла 1,0 моль/л, закрывали пробками и перемешивали. По истечении 24 ч, определяли концентрацию ионов серебра (I) согласно методике 2.5.3. Далее рассчитывали обменную емкость сорбента (ОЕ), коэффициент распределения (D) и процент извлечения (R) по следующим формулам [9]:

$$OE = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g}, \quad (10)$$

$$D = \frac{OE \cdot V}{C_p \cdot g}, \quad (11)$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0}, \quad (12)$$

где C_0 – концентрация серебра в исходном растворе, ммоль/л;

C_p – равновесная концентрация серебра в растворе после сорбции, ммоль/л;

V – объем раствора, л;

g – навеска ионита, г.

2.5.5 Проведение кинетического исследования

Навески ионитов (0,1 г) заливали в колбах 10,0 мл раствора хлоридного комплекса серебра (I), закрывали крышками и перемешивали. Затем брали 5,0 мл раствора через 0,5, 0,75, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45, 180, 1440 мин, помещали в пробирку и проводили те же самые действия, описанные в методике 2.5.3. Далее строили графики в координатах $F = f(t)$, $v = f(t)$. Для проверки соответствия кинетики ионообменного процесса в изучаемых системах какой-либо модели (см. 1.4) строили зависимости $Vt = f(t)$, $-\lg(1-F) = f(t)$, $\lg Z = f(t)$, $1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F) = f(t)$.

Степень обмена F рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{Q_t}{Q_\infty}, \quad (13)$$

где Q_t – количество сорбированного серебра к моменту времени t , ммоль/л;

Q_∞ – количество сорбированного серебра к моменту достижения равновесия, ммоль.

Затем строили кинетические кривые $F = f(t)$, по которым определяли время полуобмена $t_{1/2}$ (при $F = 0,5$).

Коэффициенты диффузии рассчитывали по формулам:

$$D = \frac{r^2}{4 \cdot \pi \cdot t_{1/2}} \text{ для гелевой кинетики,} \quad (14)$$

$$D_s = \frac{0,23 \cdot r \cdot \delta \cdot \chi}{t_{1/2}} \text{ для пленочной кинетики,} \quad (15)$$

где D и D_s – коэффициенты диффузии в зерне ионита или пленке раствора соответственно ($\text{см}^2/\text{с}$);

r – радиус зерна ионита (см);

δ – толщина пленки (см);

$t_{1/2}$ – время полуобмена (с);

χ – соотношение концентраций ионов металла в фазе ионита и в растворе при равновесии.

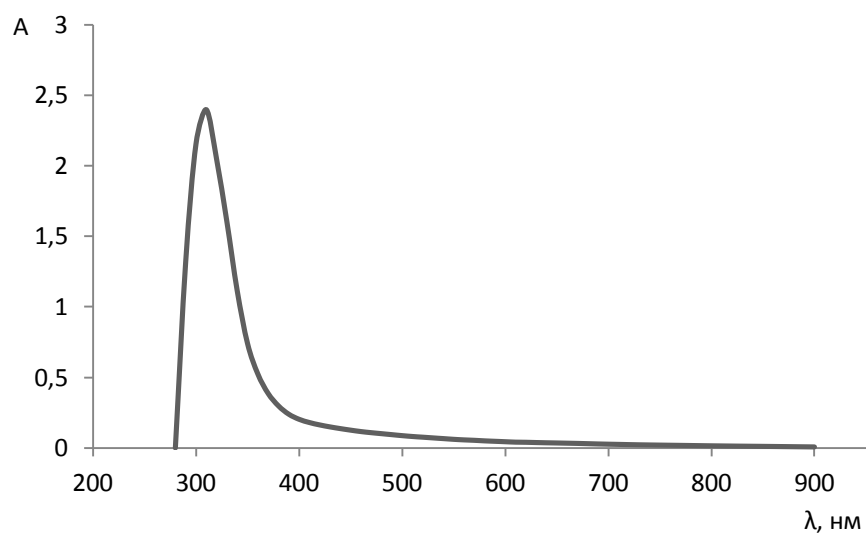
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящее время большую актуальность представляют исследования по концентрированию благородных металлов на различных сорбентах. Поэтому изучение сорбционного концентрирования серебра представляет научный и практический интерес. Сорбцию этого компонента осуществляли из хлоридных сред, являющихся одними из наиболее распространенных в производственных условиях. Нами были исследованы сильноокислые растворы (4М HCl).

Выше (с.7-8) было описано ионное состояние серебра в слабо- и сильноокислых хлоридных средах. В данной работе использованы растворы серебра с концентрацией от 0,5 до 2,0 ммоль/л. Для получения более устойчивого хлоридного комплекса серебра была выбрана концентрация Ag (I) равная 2 ммоль/л, именно этот комплекс подвергся сорбционному концентрированию.

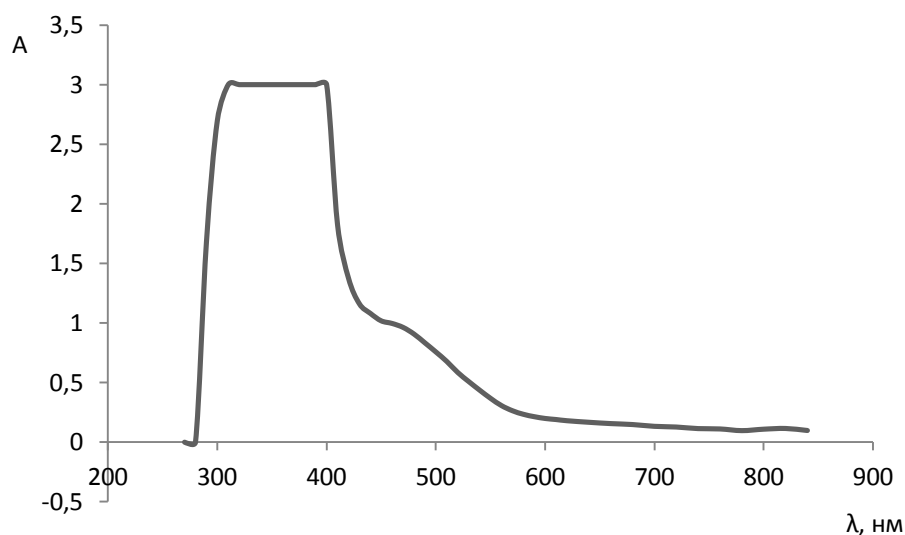
Предварительно были сняты спектры поглощения комплексов нитрата серебра с рубеановодородной кислотой в нейтральной среде (рисунок 2) и хлоридных комплексов серебра с этим реагентом (рисунок 3). Как видно из рисунка 2, максимум поглощения расположен при 310 нм. Из рисунка 3 следует, что максимум поглощения хлоридных комплексов серебра с рубеановодородной кислотой является довольно широким (300 – 400 нм), поэтому последующие измерения выполняли при длине волны 400 нм, поскольку при данных условиях оптическая плотность комплексов серебра (I) вне зависимости от исследуемой нами кислотности среды являлась максимальной.

Предварительно нами был проведен эксперимент для определения оптимального времени развития окраски комплекса. Было установлено, что оно составило 10 мин.



$$C_{0 \text{ Ag}} = 14 \text{ ммоль/л}$$

Рисунок 2 – Спектр поглощения исходного раствора нитрата серебра с рубановодородной кислотой



$$2,0 \text{ M HCl}; C_{0 \text{ Ag}} = 14 \text{ ммоль/л}$$

Рисунок 3 – Спектр поглощения комплекса $[\text{AgCl}_2]^-$ с рубановодородной кислотой

Далее изучали процесс сорбционного концентрирования серебра (I) из индивидуальных свежеприготовленных хлоридных комплексов при их различной исходной кислотности на исследуемых ионитах. Результаты представлены в таблице 3.

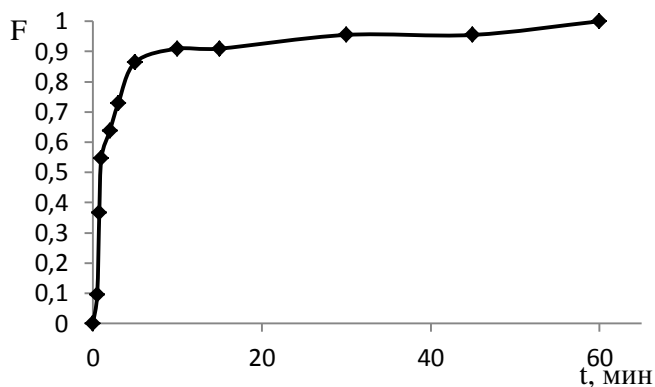
Таблица 3 – Результаты по сорбционному концентрированию Ag (I) из индивидуальных хлоридных растворов ($C_0(\text{Ag}^+) = 2,0$ ммоль/л; $C(\text{HCl}) = 4$ моль/л)

Марка ионита	ОЕ, ммоль/г	D	R%
Purolite A 111	0,12	163	62
Purolite A 300	0,12	163	62
Purolite S 985	0,16	376	79

Как видно из таблицы 3, исследуемые аниониты обладают хорошей сорбционной способностью, поскольку извлекают хлоридные комплексы серебра на уровне не менее 60%. Как было выявлено предыдущими исследованиями [12], хлоридные комплексы серебра сорбируются по анионо-обменному механизму, потому что в связи с сильной кислотностью среды (4 моль/л) происходит протонирование атомов азота функциональных групп анионитов, вследствие чего дополнительное комплексообразование невозможно.

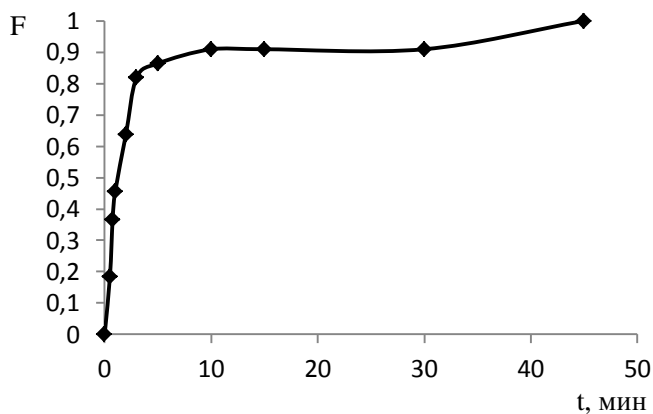
Сорбционная способность изучаемых анионитов в 4 М HCl может быть далее практически использована при совместном концентрировании серебра с платиной и палладием с целью их последующего разделения, поскольку в этой среде наблюдается некоторое снижение степени извлечения серебра по сравнению с менее кислыми средами.

Далее нами была изучена кинетика сорбции серебра из свежеприготовленных хлоридных комплексов. На рисунках 4 – 6 представлены кинетические кривые сорбционного концентрирования серебра для анионитов Purolite A111, Purolite A 300 и Purolite S 985, а на рисунках 7 – 9 – зависимости скоростей протекания процессов концентрирования от времени на тех же анионитах. Представленные зависимости носят аналогичный характер.



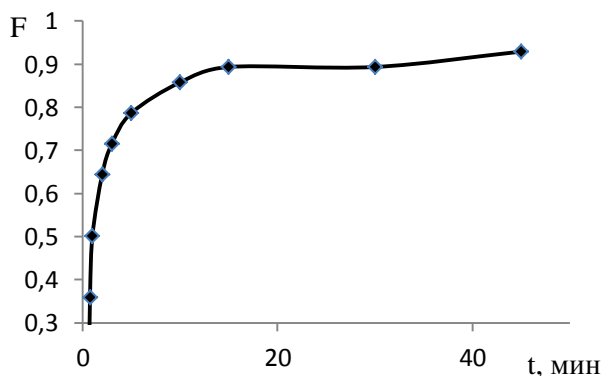
$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$

Рисунок 4 – Кинетическая кривая сорбционного концентрирования Ag (I) на анионите Purolite A 111



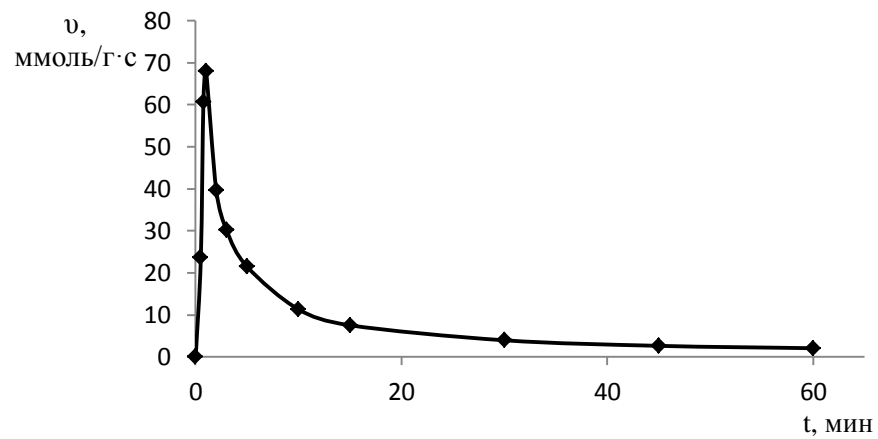
$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$

Рисунок 5 – Кинетическая кривая сорбционного концентрирования Ag (I) на анионите Purolite A 300



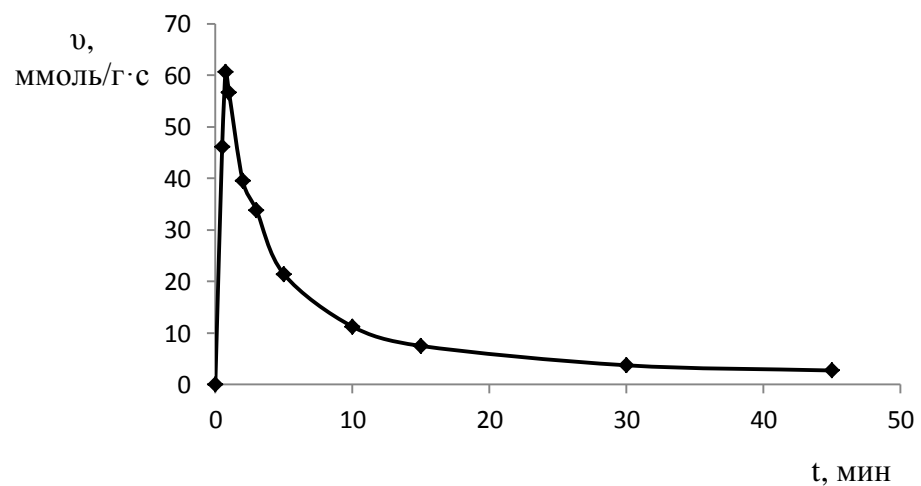
$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$

Рисунок 6 – Кинетическая кривая сорбционного концентрирования Ag (I) на анионите Purolite S 985;



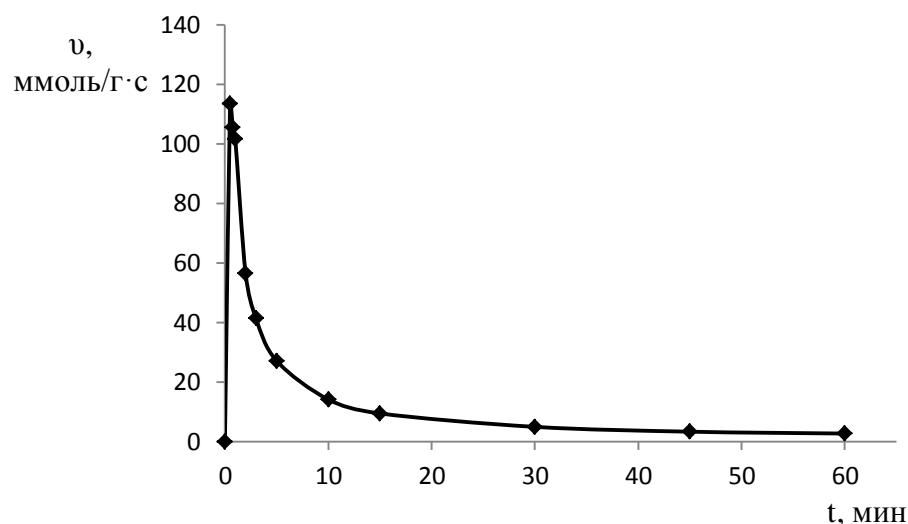
$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$

Рисунок 7 – Зависимость скорости протекания процесса концентрирования серебра от времени на анионите Purolite A 111



$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$

Рисунок 8 – Зависимость скорости протекания процесса концентрирования серебра от времени на анионите Purolite A 300



$$(C_0(\text{Ag}^+) = 2,0 \text{ ммоль/л}; C(\text{HCl}) = 4 \text{ моль/л})$$

Рисунок 9 – Зависимость скорости протекания процесса концентрирования серебра от времени на анионите Purolite S 985

Из представленных данных видно, что выбранные нами аниониты обладают хорошими кинетическими свойствами, так как скорость процесса весьма высока, а за 10 минут изучаемые иониты насыщаются комплексом серебра на ~ 90% от своей полной обменной емкости. Скорость сорбционного концентрирования при этом высока, что согласуется с предполагаемым нами механизмом процесса.

Для выявления типа кинетики при сорбционном концентрировании серебра (I) из хлоридных растворов использовали классическую модель Бойда-Адамса [17] с соответствующими критериями. Зависимости Vt от времени представлены на рисунках 10 – 12.

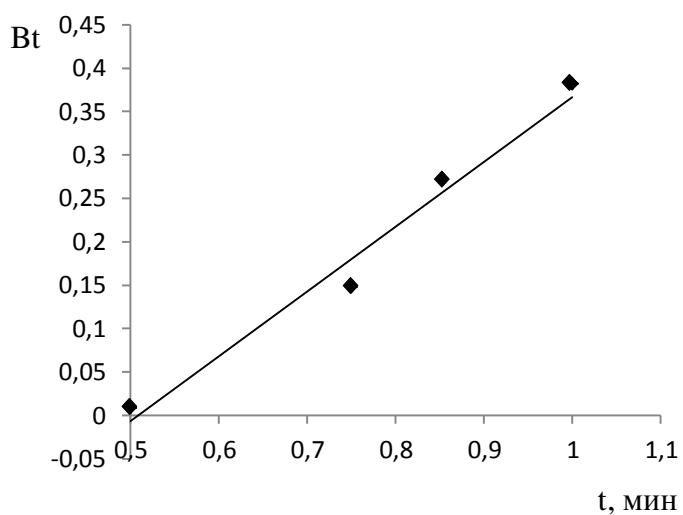


Рисунок 10 – Зависимость функции Bt от t согласно представлениям модели Бойда-Адамса для гелевой кинетики для анионита Purolite A 111

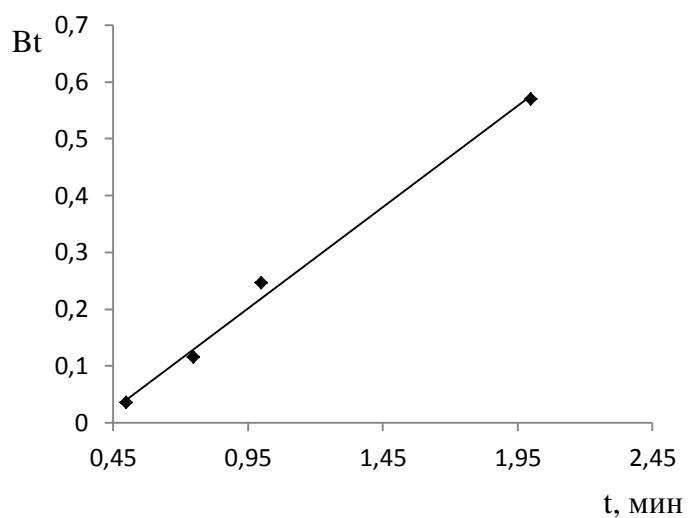


Рисунок 11 – Зависимость функции Bt от t согласно представлениям модели Бойда-Адамса для гелевой кинетики для анионита Purolite A 300

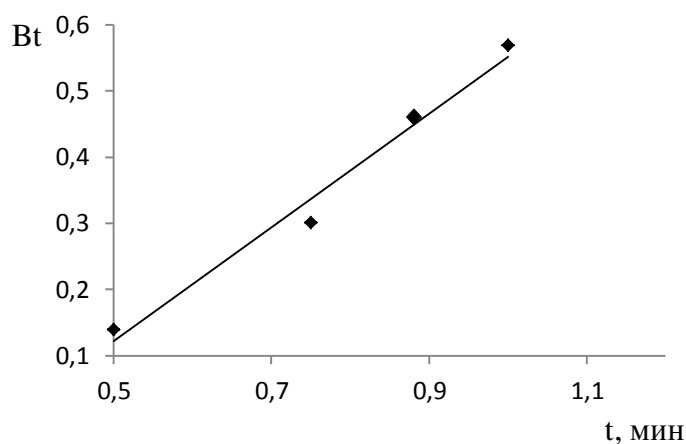


Рисунок 12 – Зависимость функции Vt от t согласно представлениям модели Бойда-Адамса для гелевой кинетики для анионита Purolite S 985

Из рисунков видно, что для всех анионитов функция $Vt = f(t)$ носит прямолинейный характер. Это означает, что в данном случае кинетика определяется взаимодиффузией ионов внутри анионитов, то есть она является внутридиффузионной.

Для исследуемых анионитов были рассчитаны основные кинетические параметры, представленные в таблице 4.

Таблица 4 – Времена полуобмена, коэффициенты диффузии и скорости процесса сорбционного концентрирования серебра (I) из свежеприготовленных хлоридных растворов; $C(\text{HCl}) = 4,0$ моль/л

Марка анионита	$t_{1/2}$, с	Средний радиус ионита, см	$D \cdot 10^{-6}$, см ² /с	$v_{\text{ср}}$, ммоль/г·с
Purolite A 111	54	$750 \cdot 10^{-4}$	8,29	0,35
Purolite A 300	68	$750 \cdot 10^{-4}$	6,59	0,40
Purolite S 985	45	$750 \cdot 10^{-4}$	9,95	0,62

Из представленных в таблице 4 данных видно, что коэффициенты диффузии для выбранных нами анионитов имеют порядок 10^{-6} , процесс сорбционного концентрирования протекает со скоростью 0,35 – 0,62. Таким

образом, кинетические параметры согласуются с нашим представлением о селективности процесса, поскольку все аниониты обладают малыми временами полубмена и высокой скоростью процесса.

ВЫВОДЫ

- 1 Изучено сорбционное концентрирование серебра (I) из свежеприготовленных хлоридных растворов. Установлено, что все исследуемые аниониты проявляют высокую сорбционную способность по отношению к ионам серебра.
- 2 Рассчитаны основные сорбционные параметры: обменная емкость, коэффициент распределения и процент извлечения. Выявлено, что исследуемые аниониты поглощают хлоридные комплексы серебра на уровне более 60%.
- 3 Исследована кинетика сорбционного концентрирования серебра из свежеприготовленных хлоридных растворов и выявлена высокая скорость протекания этого процесса (0,35-0,62 ммоль/г·с).
- 4 Рассчитаны основные кинетические параметры: коэффициенты диффузии и времена полубмена, которые составляют соответственно $(6,59 - 9,95) \cdot 10^{-6}$, см²/с и 45 – 68 с.
- 5 Установлен внутридиффузионный тип кинетики для всех анионитов и выявлено на основании прямолинейной зависимости $V_t = f(t)$, что процесс подчиняется классической модели Бойда-Адамса.
- 6 На основании проведенного исследования можно рекомендовать все изученные аниониты для применения в производственных условиях в усовершенствованных технологических схемах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

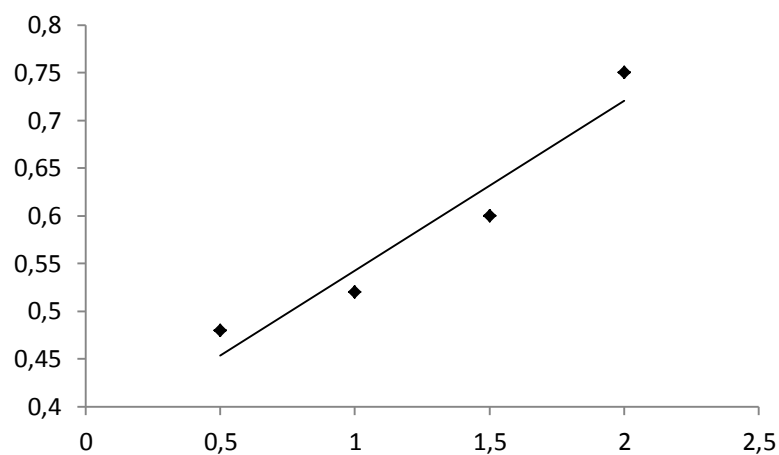
1. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия кобальта / И.В.Пятницкий, И.П.Алимарин, А.Н.Ермаков. – М.: Наука, 1965. – 259 с.
2. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия / Я.А.Угай. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.
3. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия / Ю.Д.Третьяков. Т.3.Кн. 2. – М.: Академия, 2004. — 368 с.
4. Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З.Марченко. – М.: Мир, 1971. – 501 с.
5. Таланов, В. М. Ионные равновесия в водных растворах / В.М.Таланов, Г.М.Житный. – М.: Академия Естествознания, 2007. – 186 с.
6. Батлер, Дж. Н. Ионные равновесия / Дж.Н.Батлер. – Л.: Химия, 1973. – 448 с.
7. Лебедев, К. Б. Иониты в цветной металлургии / К.Б.Лебедев, Е.И.Казанцев, В.М.Розманов, В.С.Пахолков, В.А.Чемезов. – М.: Металлургия, 1975. – 352 с.
8. Пунишко, А. А. Хлоридные среды в цветной металлургии / А.А.Пунишко, О.А.Шубина // Цветметинформация. – 1969. – №14. – С. 49–50.
9. Даванков, А. Б. Сорбция серебра (I) на амфотерных ионитах / А.Б.Даванков, В.М.Лауфер, Л.А.Шиц // ЖПХ. – 1957. – Т.30, №6. – С.839–844.
10. Лурье, Ю. Ю. Сорбционное концентрирование серебра (I) из азотнокислых растворов / Ю.Ю.Лурье, Е.С.Перемыслова // ЖПХ. – 1954. – Т.27, №11. – С.1207–1212.
11. Казанцев, Е. И. Ионный обмен и хроматография / Е.И.Казанцев. – Воронеж: ВГУ, 1971. – 208 с.
12. Кононов, Ю. С. Извлечение золота, платины, палладия и серебра из руды месторождения Сухой Лог / Ю.С.Кононов, В.В.Патрушев,

- В.П.Плеханов, С.А.Анциферова, О.Н.Кононова // Цветные металлы. – 2012. – №9. – С.41–44.
- 13.Кононова, О. Н. Сорбция золота (I) и серебра (I) из тиосульфатных растворов на анионитах / О.Н.Кононова, К.А.Шатных, К.В.Приходько, Д.М.Каширин, А.Г.Холмогоров // Цветные металлы. – 2009. – №1. – С.40–43.
- 14.Бектурганов, Н. С. Расчет термодинамических свойств комплексов золота и серебра смешанного состава / Н.С.Бектурганов, Д.Б.Гоголь, М.Р.Бисенгалиева, А.С.Мукушева, А.К.Койжанова, Л.Л.Осиповская // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т.59, №4. – С.492–499.
- 15.Гельферих, Ф. Иониты. Основы ионного обмена / Ф.Гельферих. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. – 492 с.
- 16.Helfferich, F. G. Models and physical reality in ion-exchange kinetics / F.G.Helfferich // Reactive Polymers. – 1990. – Vol.13. – P.191–194.
- 17.Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю.А.Кокотов, В.А.Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 243с.
- 18.Bilz, J. Kinetik und Mechanismus des Ionenaustausches an chelat bildenden Polymeren / J. Bilz, P.Froelich // Z. phys. Chemie. – 1985. – №3. – S.495–504.
- 19.Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П.Никольского и П.Г.Романкова. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
- 20.Иониты и ионный обмен: Сборник статей / Под ред. Г.В.Самсонова. – Л.: Наука, 1975. – 230 с.
- 21.Кононов, Ю. С. Изучение кинетики обмена катионов Ca^{2+} и Cu^{2+} на амфотерных ионитах / Ю.С.Кононов, В.Н.Минцев, О.Н.Кононова // Известия сибирского отделения академии наук СССР Серия химических наук. – 1977. – Вып.3. – С.133 – 137.
- 22.Purolite Corporation. Products: Purolite A 111. – URL <http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619618&issearch=purolite%20a111#item619618> (Дата обращения: 07.05.2016).

23. Purolite Corporation. Products: Purolite A 300. – URL
<http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619339&issearch=purolite%20a300#item619339> (Дата обращения: 07.05.2016).
24. Purolite Corporation. Products: Purolite S 985. – URL
<http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=619482&issearch=purolite%20s985#item619482> (Дата обращения: 07.05.2016).

Приложение А

Данные для фотометрического определения концентрации серебра (I).



$C(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2) - 0,1 \%$, $C(\text{HCl}) - 4$ моль/л, $l = 2$ см, $\lambda = 400$ нм

$$A = 0,178C + 0,365$$

Рисунок А.1 – Градуировочный график для фотометрического определения концентрации серебра (I)

SUMMARY

The present work is devoted to sorption concentration of silver (I) from freshly prepared chloride solutions. It was shown that all anion exchangers – Purolite A 111, Purolite A 300 and Purolite S 985 – possess the best sorption and kinetics properties. These sorbents can be recommended for application under technological conditions.