

КИНЕТИКА СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПЛАТИНЫ (II,IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД В ПРИСУТСТВИИ ЖЕЛЕЗА (III) НА ИОНИТАХ МАРКИ СУВВЕР

Дуба Е.В.,

научный руководитель доц., канд. хим. наук Кононова О.Н.

Сибирский федеральный университет, Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск, Россия, 660041

В настоящее время актуальной проблемой является извлечение ионов платины (II,IV) и ионов железа (III) из хлоридных растворов с помощью различных сорбентов, поскольку эти элементы являются одними из компонентов растворов металлургических предприятий.

Одним из этапов нашего исследования являлось изучение процесса кинетики сорбционного концентрирования ионов Pt (II,IV) и Fe (III) при совместном присутствии на ионитах марки СУВВЕР из хлоридных растворов.

Из литературных данных известно, что процесс обмена противоионов включает в себя пять последовательных стадий:

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

Различают два общих диффузионных типа кинетики ионного обмена:

- внешнедиффузионная, (плёночная) лимитируется взаимодиффузией ионов в плёнке раствора вблизи зерна ионита;
- внутридиффузионная (гелевая) определяется взаимодиффузией ионов внутри зерна ионита.

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

Гелевый механизм кинетики описывают следующие модели:

Модель Бойда–Адамса (лимитирующая стадия – диффузия в геле); здесь наблюдается линейная зависимость функции $Vt = f(t)$. В литературе приводится таблица значений F как функции Vt .

Модель Шмуклера (лимитирующая стадия – быстрая химическая реакция, сопровождаемая диффузией в геле). Предполагается, что насыщение ионита происходит ровным движущимся фронтом, на границе которого протекает быстрая химическая реакция, лимитирующаяся диффузией реагента. Наблюдается линейная зависимость функции $1 - 3(1 - F)^{2/3} + 2(1 - F) = f(t)$.

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

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 определённый порядок.

Существенными чертами чисто химической кинетики процесса являются: 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. 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.

$$\lg Z = \frac{2k(Q_0 - Q_\infty)t}{Q_\infty}, \quad (1)$$

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

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.

Целью данной работы является исследование процесса кинетики сорбции ионов Pt (II,IV) и Fe (III) при совместном присутствии. Исследуемые иониты имеют различные функциональные группы: AX400 четвертичные аммониевые основания (ЧАО), ALX220 ВАГ и ТАГ, CRX300 аминотетрафосфоновая кислота, CRX100 тиокарбамидная, CRX210 иминодиуксусная кислота, EV023 SO_3H^+ (сульфогруппы). Для кинетических исследований были отобраны фракции зерен ионитов с размерами частиц: для AX400 и ALX220 0,09 см; для CRX100 0,085 см; для CRX210, CRX300 и EV023 0,078 см.

Сорбцию осуществляли из растворов H_2PtCl_6 и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией по иону платины 0,25 ммоль/л и железа 0,89 ммоль/л, кислотностью 0,001 и 2,000 моль/л HCl при комнатной температуре. Навески ионитов составляли 0,1 г, объем раствора – 10,0 мл, время контакта 0,5 – 1440 мин. Исходная форма анионитов – хлоридная, хелатных ионитов – натриевая и протонная. Определение железа (III) в растворах после сорбции осуществляли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой, определение платины (II,IV) – с хлоридом олова (II). Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

Предварительно в статических условиях было установлено, что ионы железа (III) в зависимости от их концентрации мешают извлечению ионов платины (II,IV). Были получены кинетические кривые и рассчитаны кинетические параметры: коэффициенты диффузии, время полуобмена, зависимости скорости сорбционного концентрирования платины (II, IV) и железа (III) при совместном присутствии от времени. На начальных промежутках времени был установлен гелевый тип кинетики для железа (III) и для платины (II,IV) при совместном присутствии, переходящий далее в другой тип. Установление этого типа кинетики требует проведения дополнительных исследований в дальнейшем.

Полученные данные показали, что кинетические зависимости соответствуют классическим представлениям по кинетике ионного обмена. Скорости ионного обмена резко возрастают в начале процесса, а затем убывают до равновесных значений.

Таким образом, результаты исследования по кинетике показывают, что данные иониты могут быть рекомендованы для извлечения из растворов ионов Pt (II, IV) и Fe (III).