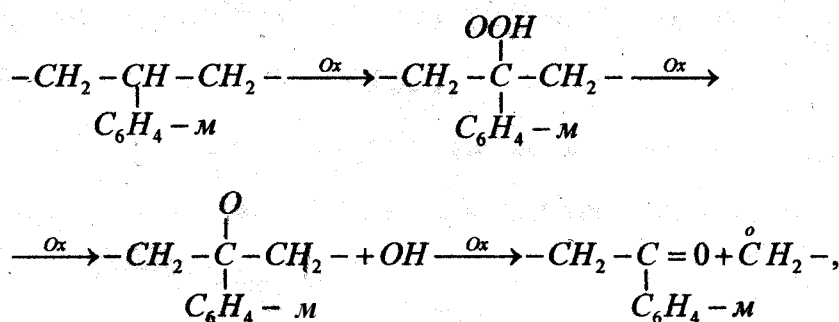


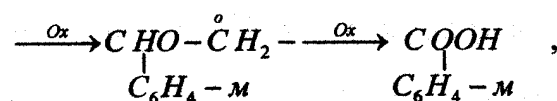
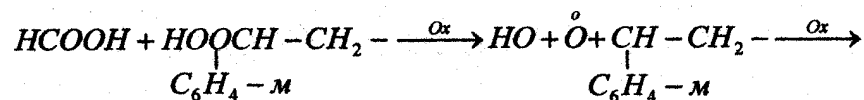
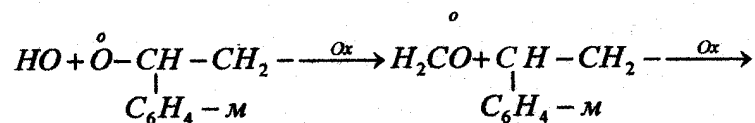
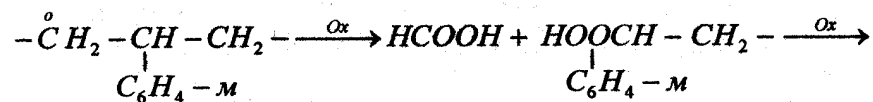
М. Ж. БИТИМБАЕВ, Н. С. ШАРИПОВА, А. В. ЮГАЙ

УСТОЙЧИВОСТЬ СИЛЬНООСНОВНЫХ АНИОНИТОВ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СРЕДАХ

Расширение областей применения ионообменного метода ставит многочисленные задачи по изучению устойчивости ионитов в нетрадиционных системах. Развитие методов гидрометаллургии привело к созданию совмещенных процессов, когда на одной стадии объединяются несколько разнородных операций. Сорбционное выщелачивание, электрохимическая десорбция, электроноионообменники - характерные примеры процессов данного типа. Общим для них является то обстоятельство, что акт обмена здесь протекает на фоне окислительно-восстановительной реакции и это предъявляет повышенные требования к ионообменным материалам.

Для таких систем характерны деструктивные изменения в полимерном каркасе ионита, обусловленные воздействием окислителя. Возможные схемы окислительной деструкции полимерного каркаса ионита определяются типом его полимерной матрицы. Для наиболее широко применяемых в гидрометаллургической практике переработки растворов выщелачивания металлов стиролдивинилбензолных ионитов характерны процессы с промежуточным образованием гидропероксидов с последующим образованием альдегидов и кислот [1]:





где m - активная группа.

В конечном итоге во всех случаях многократного использования ионитов происходит разрыв матрицы и потеря ионитом физико-механических свойств. Для различных ионообменных материалов и разных окислителей скорость процессов деструкции будет различной.

Устойчивость ионитов марок АМ, АМП, ВП-1А, ВП-1Ап и ВП-3Ап была изучена при обработке их навесок в течение 24 часов растворами перекиси водорода в воде, 0,2 н серной кислоте и 0,2 н щелочи при температуре 20-80 °С. Концентрацию реагентов меняли от 0,1 до 1,0 н.

В результате было получено, что все исследованные аниониты оказались устойчивы в кислых растворах перекиси водорода при 20 °С. Для анионитов АМ, АМП, ВП-1А и ВП-1Ап возможен кратковременный контакт с этими растворами и при температуре 80 °С, т.к. полная обменная емкость (ПОЕ) их не изменяется, а снижение емкости по сильноосновным группам не превышает 5-10 % (табл. 1).

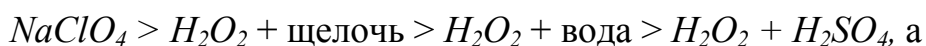
В среде 0,2 н щелочи обработка всех исследованных анионитов перекисью водорода приводит к деструкции гранул, которая усиливается с повышением температуры.

Таблица 1. Разрушение сильноосновных групп анионитов АМ, АМП, ВП-1А в растворах перекиси водорода при различных температурах

Характеристика окисляющего раствора	Убыль веса анионитов, %					
	АМ		АМП		ВП-1А	
	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С	20 °С	80 °С
1 м Н ₂ О ₂ в воде	менее 1,0	менее 1,0	менее ОД	10,3	-	3,4
1 м Н ₂ О ₂ в 0,2 н Н ₂ SO ₄	менее 1,0	менее 1,0	менее 1,0	менее 1,0	менее 1,0	менее 1,0
1 м Н ₂ О ₂ в 0,2 н КОН	1-2	менее 2	-	-	20-25	29,4

При этом, обнаружена деградация сильноосновных групп у анионитов АМ и АМП. Анионит ВП-3Ап на основе γ -винилпиридина в щелочном растворе перекиси водорода растворяется полностью, а аниониты ВП-1Ап и ВП-1 А на основе 2,5-винилпиридина после обработки 1 н раствором перекиси водорода в 0,2 н растворе щелочи теряют в весе до 30 %, что недопустимо при их эксплуатации в условиях гидрометаллургического производства. В водных растворах перекиси водорода убыль анионитов в весе несколько меньше, чем в щелочных, и составляет 3-5 %. Повышение температуры, в этом случае, также увеличивает разрушение винилпиридиновых анионитов и вызывает падение их емкости. Аниониты типа ВП можно обрабатывать растворами перекиси водорода только в кислых средах.

В целом, по разрушающей способности растворы окислителей можно расположить в следующий ряд:



исследованные аниониты по устойчивости в ряд:



По типу механизма разрушения анионитов в растворах окислителей выделяются следующие разновидности: растрескивание гранул, разрушение четвертичноаммониевых групп за счет деаминирования или размывания пиридинового кольца и частичное деаминирование анионита.

В связи с тем, что в последнее время в гидрометаллургии цветных и редких металлов все чаще используют методы мокрого хлорирования, на анионитах АМ, АМП, ВП-1А и ВП-3Ап проведено также исследование действия активного хлора на устойчивость анионитов.

Изучение физико-химической устойчивости данных анионитов под воздействием активного хлора в кислой среде выявило увеличение веса обрабатываемых образцов. Максимальный прирост веса анионитов 5-4 % достигнут после обработки растворами с исходной концентрацией активного хлора 1,68 г/л, при содержании его в равновесном растворе 0,26 г/л. Коэффициент набухания и полная обменная емкость анионитов после обработки остались практически без изменения в исследуемом интервале концентраций активного хлора. Обнаружено разрушение сильноосновных групп анионита, которое зависит от абсолютной концентрации реагента в равновесных растворах. Содержание сильноосновных групп заметно уменьшается при достижении значения окислительно-восстановительного потенциала 1100 мВ и выше. Разрушение сильноосновных групп анионитов активным хлором идет по пути их деградации до слабоосновных, о чем свидетельствовало повышение содержания последних в обработанных образцах, в соответствии с уменьшением количества сильноосновных групп при неизменной величине полной обменной ёмкости анионита. Исследования показали, что данные аниониты устойчивы в сернокислых растворах при содержании активного хлора не менее 50 мг/л, где их можно использовать длительное время при многократном оборачивании одного и того же анионита в цикле сорбции-десорбции. С увеличением концентрации активного хлора устойчивость анионита убывает в ряду: ВП-1А, ВП-1Ап, ВП-3Ап, АМ, АМП. Аналогичные результаты получены и при взаимодействии ионообменных материалов с гипохлоритами. Характер окислительной деструкции в растворах гипохлорита натрия изучен для анионитов АМ и АМП. Содержание активного хлора в испытываемых

растворах применялось в пределах 0,36-6,65 г/л. Исследования ограничивались температурой 20°C, т.к. и в этих условиях разрушение наблюдалось отчетливо. Так убыль веса анионита АМ и АМП после обработки раствором гипохлорита с содержанием активного хлора 0,01 н (ЭДС = 700 мВ), соответственно, составила 2,7 и 6,0 %, а падение их емкости по сильноосновным группам ($E_{\text{сog}}$) 12-15 и 80-93 %. Развитие окислительной деструкции гранул анионитов АМ и АМП в растворах гипохлорита натрия показано на рис. 1.

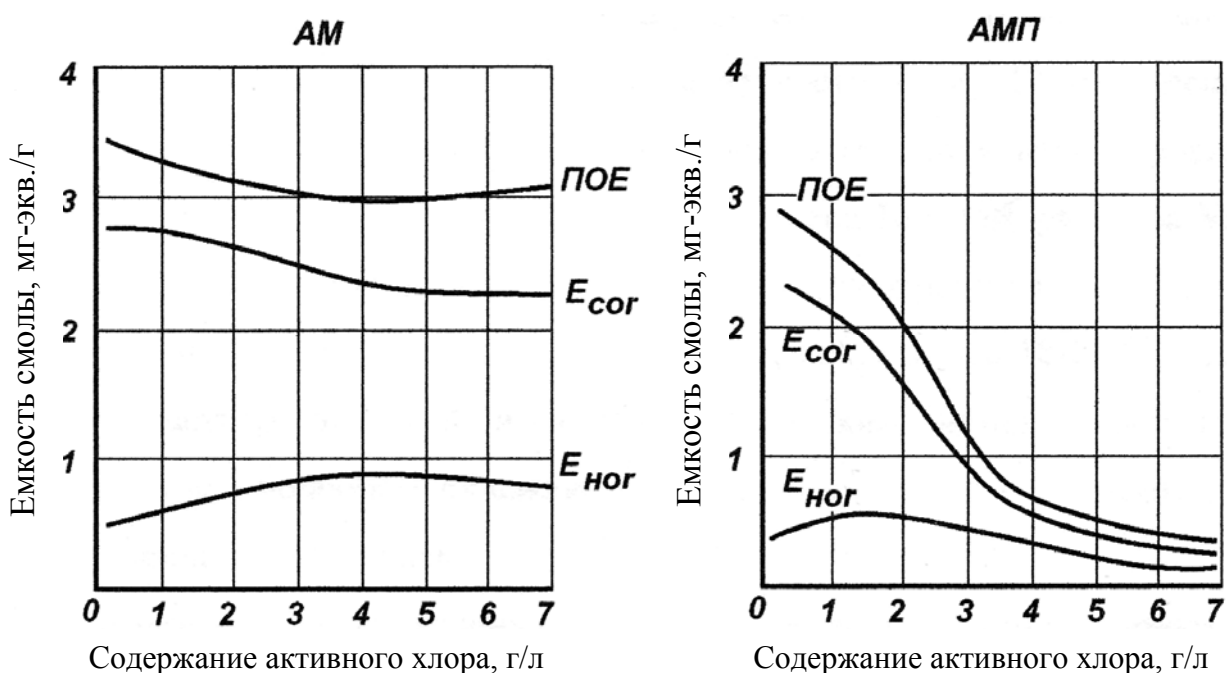


Рис. 1. Влияние концентрации активного хлора на емкость анионитов АМ и АМП после обработки раствором гипохлорита натрия

По сравнению с растворами перекиси водорода растворы гипохлорита имеют более высокую окисляющую способность по отношению к анионитам АМ и АМП. При этом, происходит растрескивание гранул, частичное разрушение четвертичноаммониевых групп и частичное деаминирование у анионита АМП, что необходимо иметь ввиду при решении прикладных задач ионообменной технологии.

Знание закономерностей процесса разрушения анионита растворами гипохлорита важно для ионообменной технологии получения ряда цветных металлов и редких элементов, где регенерация ионитов осуществляется растворами 10 %-ого хлористого натрия с 0,5 % содой и гипохлоритом. Для выяснения закономерностей деградации стирольных анионитов в таких средах проведены исследования образцов смол в хлорформе с триметиламмониевой (АМ) и пиридиновой (АМП) ионообменными группами.

Навески отбирали в воздушно-сухом состоянии с последующим пересчетом на абсолютно сухой вес по влажности, определенной из отдельной пробы. Каждая серия опытов состояла из 12 параллельных навесок, которые заливали водой на ночь. Затем воду декантировали и испытуемую навеску обрабатывали 100 мл смеси 10 % раствора $NaCl$ с 0,5% раствором Na_2CO_3 при заданной концентрации активного хлора и перемешивали в течении 24 часов (температура опыта 18-20 °С). После этого раствор отделяли и в нем химическим методом определяли количество непрореагировавшего активного хлора и емкость по сильноосновным группам.

По результатам проведенных исследований можно констатировать, что механизм деструкции полимерной матрицы ионитов под воздействием галогеносодержащих окислителей, по-видимому, одинаков во всех случаях и сводится к внедрению атома галогена в решетку каркаса. Последующие превращения зависят от характера среды, в которой находится материал. В щелочной среде протекает реакция омыления, в кислых средах окислительная деструкция сопровождается появлением кислородосодержащих групп иной, по сравнению с фиксированными, химической природы, часть из которых, в определенной мере, могут компенсировать потерю ёмкости.

В восстановительной среде, при обработке анионитов АМ и АМП растворами сульфида натрия, убыль веса анионитов составляет менее 1 %

для растворов с концентрацией сульфида натрия от 0,02 до 2,0 н, при температуре 20°C (ОВП в интервале +170 -412 мВ).

У анионита АМ после обработки в указанных условиях не изменяется ни полная обменная емкость, ни емкость по сильноосновным и слабоосновным группам ($E_{\text{ног}}$). У анионита АМП в растворах сульфида при 20 °С полная обменная ёмкость уменьшается на 20%, а ёмкость по сильноосновным группам снижается на 32-38 % с одновременным увеличением емкости по слабоосновным группам на 12-18 % (рис. 2).

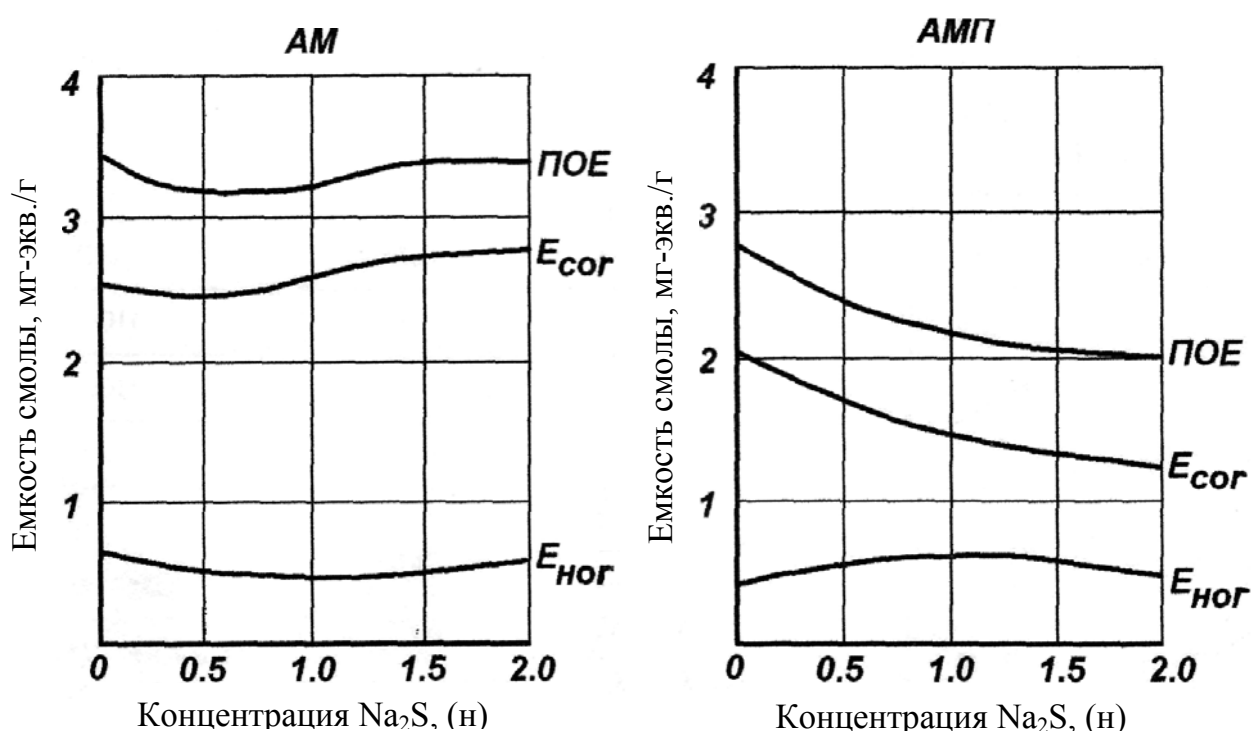


Рис. 2. Емкость анионитов АМ и АМП после обработки раствором сульфида натрия

Падение емкости анионита АМП на 5-15 % отмечается уже при концентрации сульфида натрия 0,02 н. С повышением концентрации реагента до 1-2 н она увеличивается в 2-6 раз и достигает 32-38 %. Поэтому в растворах, контактирующих с анионитом АМП, присутствие сульфида натрия нежелательно.

Следует указать, что разрушающее воздействие сульфида натрия меньше, чем у гипохлорита натрия, водных и щелочных растворов

перекиси водорода, но выше, чем у растворов серной кислоты, и приближается к воздействию растворов щелочей, аммиака, соды и нагретой азотной кислоты. Следовательно, применение Na_2S возможно в пределах, сопоставимых с последними реагентами. В табл. 2 приведены предельно допустимые нормы эксплуатации анионитов в растворах минеральных веществ, рекомендуемые академиком Б. Н. Ласкориним [2].

Таблица 2. Предельно допустимые нормы эксплуатации анионитов в растворах минеральных веществ

Среда	Реагент	Рекомендуемые нормы					
		АМ		АМП		ВП-1А	
		концентрация, (н)	t, °С	концентрация, (н)	t, °С	концентрация, (н)	t, °С
Кислотная	H_2SO_4	до 17	до 80	до 17	до 80	до 17	до 80
	HNO_3	до 1,0	до 80	до 1,0	до 80	до 6,0	до 80
	HNO_3	до 6,0	до 20	до 6,0	до 20	—	—
Щелочная	NaOH	до 3,0	до 80	до 0,01	до 20	до 0,1	до 20
	NH_4OH	—	—	до 0,1	до 80	до 3,0	до 80
	NH_4OH	—	—	до 3,0	до 20	—	—
	Na_2CO_3	до 4,0	до 60	до 3,0	до 30	до 3,0	до 50
Окислительная	$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$	до 0,1	до 80	до 0,1	до 80	—	—
	$\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}_2$	до 1,0	до 20	до 1,0	до 20	—	—
	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{SO}_4)$	до 1,0	до 80	до 1,0	до 80	до 1,0	до 80
	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}(\text{KOH})$	до 1,0	до 80	—	—	до 0,1	до 20

В заключение следует отметить – исследованные сильноосновные аниониты нерастворимы в воде, химически достаточно устойчивы в растворах кислот и щелочей, обладают высокой механической прочностью, выдерживают многократное использование в циклах сорбции-десорбции. Они выпускаются промышленностью и могут широко использоваться в Казахстане при извлечении цветных, редких и радиоактивных металлов из растворов подземного и кучного выщелачивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Спирин Э. К., Бубнов В. К, Югай А. В.* и др. Общие свойства ионообменных материалов. Акмола: Жана-Арка, 1993. 144 с.
2. *Ласкорш Б. К* и др. // ЖПХ. М., 1969. т. 42, №3. С. 529-535, № 5. С. 1034-1041.