



УДК 541.183.123.2

Влияние концентрации кислоты и её соли на процессы сорбции-десорбции кислот и их солей в растворах в методе «Удерживания кислоты»

Евтушенко А.В.¹, Павлухина Л.Д.², Якушева А.М.²

¹ОАО «Уралхим», Москва

²ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», Воскресенск

Поступила в редакцию 21.01.2013 г.

Аннотация

На примерах разделения двухкомпонентных смесей: азотная кислота – нитрат кальция, на нитратной форме анионита Леватит М-800 изучено влияние концентрации компонентов раствора на удерживание кислоты и соли. Показано, что сорбционная емкость анионита по кислоте зависит от концентрации как кислоты, так и присутствующего в растворе катиона. Установлено, что при прочих равных условиях количество сорбированной кислоты ($Q^*_{H,S}$) увеличивается с увеличением концентрации соли. Определены зависимости отношения количества сорбированной кислоты к исходной концентрации кислоты $Q^*_{H,S} / C^*_{H,0}$ от концентрации кислоты в исходном растворе $C^*_{H,0}$ и влияние на них концентрации соли.

Ключевые слова: электролиты, сорбция, разделение смесей

The influence of the concentration of solutions components on acid and salt retardation is studied by the examples of separation of binary mixes: nitric acid - nitrate of calcium, on the nitric form of anion-exchanger Levatit M-800. The sorption capacity of anionic resin toward acid is shown to be essentially dependent on the concentration of the "concomitant" cation presenting in solution. At other equal conditions, as it is established, the higher is the concentration of a concomitant cation, the stronger is its positive impact on the capacity for acid.

Keywords: electrolytes, sorption, separation of mixes

Введение

Метод удержания кислоты, открытый около 50 лет назад [1], сегодня достаточно широко используется в промышленности для очистки кислых технологических растворов от накапливающихся солей, для переработки сточных вод без дорогостоящих процессов нейтрализации, для подготовки проб в аналитической химии.

Очистка растворов азотной кислоты, разделение кислотнo-солевых растворов азотной кислоты с использованием метода удержания кислоты, является интересной и востребованной областью при исследованиях. В работе [2-4] изучено удерживание азотной кислоты ионитом, как в чистых растворах, так и в присутствии нитратов щелочных и щёлочноземельных металлов. Показано, что присутствие солей

увеличивает ёмкость смолы по адсорбируемой кислоте. В работе [5] впервые на количественном уровне изложены теоретические основы процессов разделения методом удерживания кислоты.

В данной работе исследовали сорбцию азотной кислоты из индивидуальных растворов и разделение компонентов из растворов бинарных смесей азотной кислоты с нитратом кальция при различных концентрациях кислоты и соли. Изучены растворы от низких концентраций (2% HNO_3) до наиболее высоких концентраций, которые удалось достичь, без разрушения смолы (56% HNO_3). Установлено влияние концентраций компонентов раствора на сорбционную ёмкость анионита и на динамику процессов сорбции-десорбции.

Эксперимент

В работе использован анионит Леватит М-800, переведённый в нитратную форму и загруженный в колонку ИОК-20/16 с внутренним диаметром 16 мм (сечение $2,01 \text{ см}^2$). Леватит М-800 является сильноосновным гелевым анионитом (тип 1) на основе сополимера стирола и дивинилбензола и отличается низким содержанием мелких гранул.

Слой анионита полностью заполнял колонку, его высота составляла 570 мм (в исходном состоянии, при заполнении колонки водой), объём – 120,6 мл. В процессе сорбции кислоты объём смолы уменьшался и в расчётах принят равным 115 мл. Измеренный свободный объём ионита в колонке составлял 44 мл, с учётом объёма подводных трубок свободный объём колонки принят равным 50 мл.

В ходе прямого фронтального анализа растворы подавали в колонку в направлении снизу вверх со скоростью 135 мл/час (2,25 мл/мин). Перед началом подачи раствора колонка заполнялась или водой, или раствором нитрата кальция с концентрацией, равной концентрации соли в подаваемом растворе.

Десорбция проводилась обратной подачей сверху вниз нейтрального раствора (или вода или раствор нитрата кальция с концентрацией, равной концентрации исходного кислотно-солевого раствора). Скорость подачи сохранялась та же, что и при сорбции 135 мл/час.

В порциях фильтратов определяли концентрации кислоты и соли, используя методы ацидиметрического и комплексонометрического титрования. Аналогичным образом контролировали состав фильтратов на стадии регенерации анионита (обратного фронтального анализа).

Процесс сорбции проводили до тех пор, пока концентрация раствора на выходе из колонки переставала расти и уравнивалась с концентрацией на входе. Процесс десорбции проводили аналогично и, как правило, останавливали при падении кислотности выходящего снизу из колонки раствора до уровня $\leq 0,05$ моль/л.

Количество сорбированной кислоты (ёмкость по кислоте, в моль/л слоя ионита) на стадии прямого фронтального анализа определяли по данным сорбции с помощью формулы [2]:

$$Q_{H,S} = \frac{(V_{n,s} - V_0)c_{H,0} - \sum_{i=1}^{n_s} c_{H,i}v_i}{\omega_0} \quad (1)$$

где: i - номер анализируемой фракции выходящего из колонки раствора, v_i - объём этой фракции (л) и $c_{H,i}$ - концентрация в ней кислоты (моль/л); n_s - номер последней

фракции, выбираемой так, что ее состав является заведомо равновесным и соответствует составу исходного раствора, $c_{H,0}$ - концентрация кислоты в исходном растворе; $V_{n,s}$ - суммарный объем вышедшего из колонки раствора (л); ω_0 - объем слоя ионита после завершения процесса сорбции (л); V_0 - свободный объем колонки (л). Аналогичным образом рассчитывали количество сорбированной соли (нитрата кальция).

Обсуждение результатов

Проведено три группы опытов:

1. Сорбция проводилась из однокомпонентных растворов азотной кислоты, при первоначальном заполнении объема колонки дистиллированной водой. Десорбция кислоты из слоя анионита проводилась также водой.

2. Сорбция проводилась из двухкомпонентных растворов $HNO_3 - Ca(NO_3)_2$, при первоначальном заполнении объема колонки дистиллированной водой. Десорбция проводилась дистиллированной водой.

3. Сорбция проводилась из двухкомпонентных растворов $HNO_3 - Ca(NO_3)_2$, при первоначальном заполнении объема колонки раствором $Ca(NO_3)_2$ с концентрацией, равной концентрации $Ca(NO_3)_2$ в исследуемом растворе. Десорбция проводилась раствором $Ca(NO_3)_2$ той же концентрации.

На рис. 1 приведены данные для процессов сорбции/десорбции кислоты в растворах HNO_3 с концентрациями 2-56 вес% (0,34-11,96 моль/л). Колонка предварительно была заполнена водой, десорбция проводилась водой.

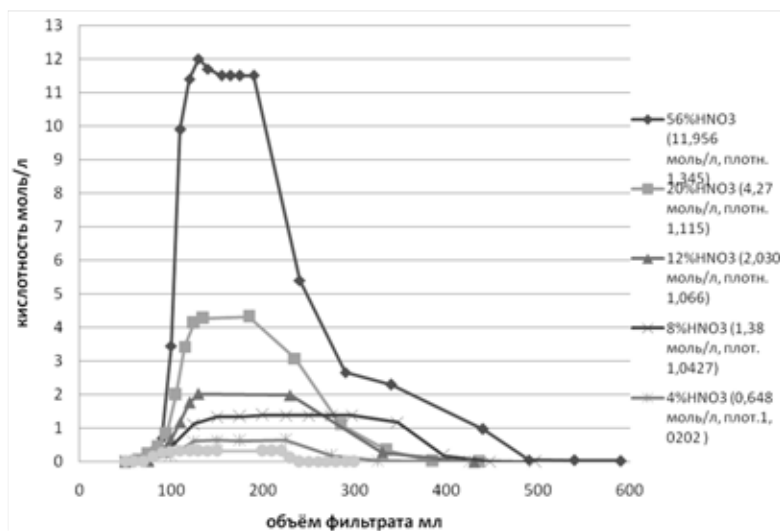


Рис. 1. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов растворов азотной кислоты различной концентрации. Данные прямого (сорбция) и обратного (десорбция) фронтального анализ по кислотности растворов. Процесс проводили при заполнении колонки водой. Десорбцию (правая часть кривых) проводили водой

При переходе к бинарным растворам кислота-соль характер кривых фронтального анализа по кислотности раствора существенно меняется. На рис. 2, 3 показаны результаты фронтального анализа, как по кислотности, так и по содержанию в растворе ионов кальция.

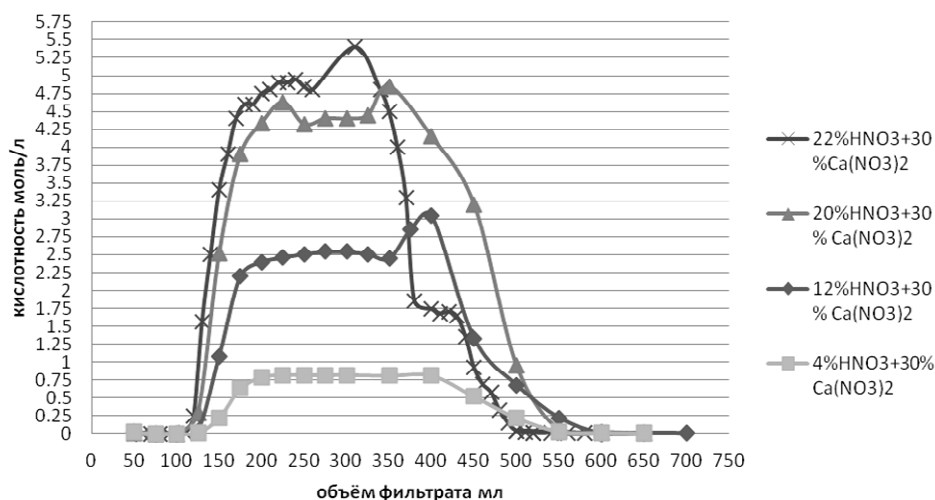


Рис. 2. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов из бинарных смесей $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, данные прямого (сорбция) и обратного (десорбция) фронтального анализов по кислотности растворов. Процесс проводили при заполнении колонки водой. Десорбцию (правая часть кривых) проводили водой

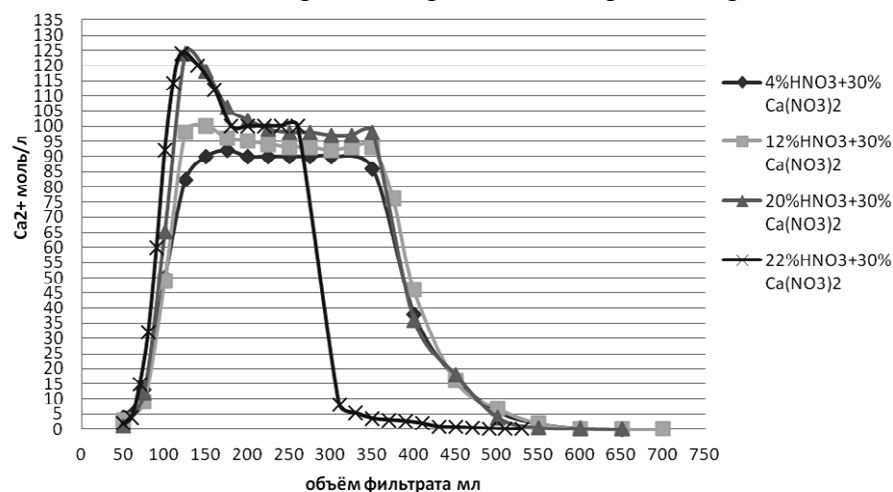


Рис. 3. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов из бинарных смесей $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, данные прямого (сорбция) и обратного (десорбция) фронтального анализов по концентрации Ca^{2+} . Процесс проводили при заполнении колонки водой. Десорбцию (правая часть кривых) проводили водой

Если колонка перед началом процесса сорбции заполнена не водой, а раствором соли, с концентрацией, равной концентрации соли в исследуемом бинарном растворе, то характер кривых сорбции-десорбции кислоты приобретает несколько иной вид – наклон кривых становится более пологим. Кривые фронтального анализа сорбции/десорбции Ca^{2+} приобретают абсолютно иной характер, чем при заполнении колонки водой, что не удивительно. Но при этом колебания концентрации Ca^{2+} всё равно существуют, хотя концентрация раствора, заполняющего колонку, и раствора, поступающего в колонку, совпадают. На рис. 4,5 приведены кривые фронтального анализа бинарных растворов, с концентрацией $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, равной 45%, при заполнении колонки раствором соли соответствующей концентрации.

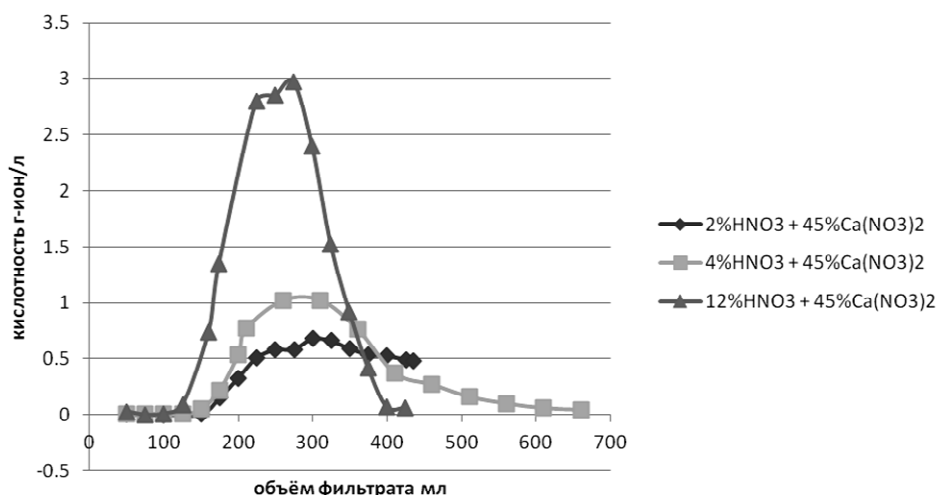


Рис. 4. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов из бинарных смесей $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, данные прямого (сорбция) и обратного (десорбция) фронтального анализ по кислотности растворов. Процесс проводили при заполнении колонки насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 45\%$. Десорбцию (правая часть кривых) проводили водой насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 45\%$.

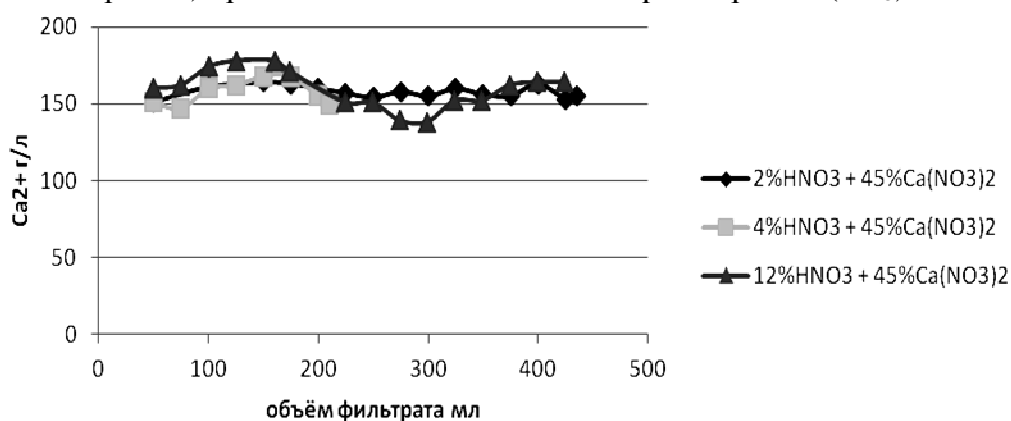


Рис. 5. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов из бинарных смесей $\text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, данные прямого (сорбция) и обратного (десорбция) фронтального анализ по содержанию Ca^{2+} в растворах. Процесс проводили при заполнении колонки насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 45\%$. Десорбцию (правая часть кривых) проводили водой насыщенным раствором $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - 45\%$.

На основании полученных данных следует, что присутствие в растворах соли сильно меняет характер сорбции – увеличивается и ёмкость анионита по кислоте, меняется и характер кривых. Так в растворах чистой кислоты, при концентрации до 20%, кривые сорбции-десорбции имеют гладкий характер, с монотонным возрастанием кислотности при прямом фронтальном анализе (сорбция) и монотонным убыванием кислотности при обратном фронтальном анализе (десорбция). Только при концентрации 56% HNO_3 в конце кривой сорбции, перед выходом на плато исходной концентрации, наблюдается пик повышенной кислотности, т.е. происходит частичная десорбция уже адсорбированной кислоты.

В бинарных растворах $\text{HNO}_3\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрационные пики по кислотности наблюдаются уже при 12% HNO_3 (десорбция) и при 20% HNO_3 (сорбция и десорбция), причём как в конце процесса сорбции и выхода на плато начальной концентрации, так и в начале процесса десорбции.

Интересно отметить, что хотя удержание Ca^{2+} на анионите происходит в значительно меньшей степени, чем кислоты (рис. 3), но характер кривых меняется от концентрации кислоты достаточно сильно – на всех кривых присутствуют пики в конце процесса сорбции и он тем выше, чем выше концентрация HNO_3 в растворе. Концентрационные пики в конце процесса сорбции могут свидетельствовать о том, что удержание Ca^{2+} на анионите крайне слабое, и соль легко переходит в раствор.

Повышение в растворе концентрации кислоты нарушает и симметрию кривых сорбции-десорбции. Так, для концентрации 4% - кривые прямого и обратного фронтального анализов почти симметричны. При повышении концентрации – симметрия нарушается, выходные кривые значительно более растянуты.

При заполнении колонки не водой, а раствором соли с концентрацией, равной концентрации в исследуемом растворе, можно было бы ожидать, что концентрация Ca^{2+} будет постоянной. Но полученные данные (рис. 5) показывают, что присутствуют колебания концентраций Ca^{2+} , пусть и в значительно меньшей степени, чем для кислотности.

Для количественной характеристики процессов удержания кислоты определим следующие параметры:

1. количество сорбированной на анионите кислоты, приведённой к объёму анионита $Q_{H,S}^*$;

2. количество сорбированной кислоты, отнесённой к начальной концентрации раствора $Q_{H,S}^*/C_{H,0}^*$. Данный параметр был введён в работе [2] и оказался крайне полезным для характеристики сорбционных процессов. Результаты определения приведённых параметров сведены в табл. 1.

Таблица 1. Количественные характеристики процесса удержания кислоты на анионите.

	Концентрация Ca^{2+} г/л (вес%)	Концентрация $C_{H,0}^*$, моль/л (вес%)	Сорбировано кислоты $Q_{H,S}^*$, моль к-ты/л анионита	$\frac{Q_{H,S}^*}{C_{H,0}^*}$
Заполнение колонки перед сорбцией - водой, десорбция проводится водой	0	0.34 (2 вес%)	0.089	0.262
		0.65 (4 вес%)	0.209	0.323
		1.38 (7.2 вес%)	0.557	0.404
		2.06 (12 вес%)	0.872	0.430
		4.27 (20 вес%)	1.808	0.423
		11.96 (56 вес%)	4.693	0.393
	90 (30 вес%)	0.82 (4 вес%)	0.711	0.8
	93 (30 вес%)	2.56 (12 вес%)	2.137	0.835
	98 (30 вес%)	4.50 (20 вес%)	3.523	0.783
100 (30 вес%)	4.98 (22 вес%)	3.895	0.786	
Заполнение колонки перед сорбцией раствором соли (45% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)	98 (45 вес%)	0.59 (2 вес%)	0.647	1.096
	98 (45 вес%)	0.955 (4 вес%)	1.033	1.082
	98 (45 вес%)	2.97 (12 вес%)	2.662	0.896

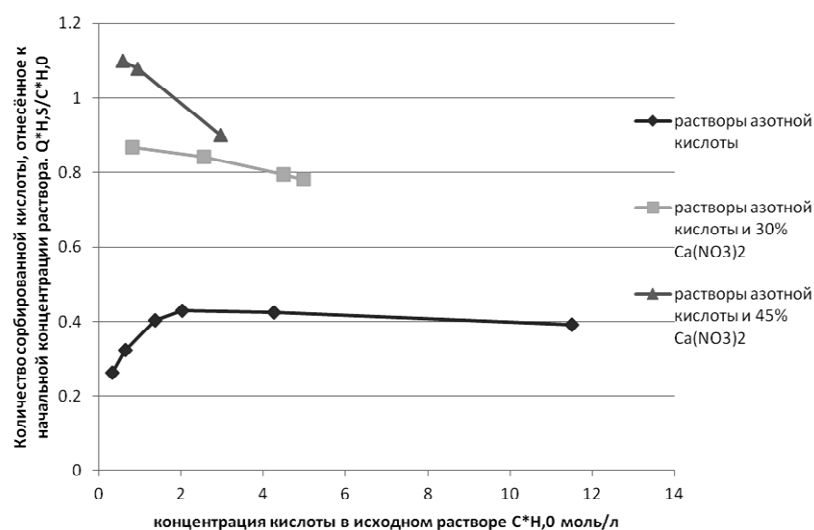


Рис. 6. Зависимость отношения количества сорбированной кислоты к исходной концентрации кислоты $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$ от концентрации кислоты в исходном растворе $C^*_{H,0}$.

Из приведённых данных следует, что с увеличением кислотности чистого раствора HNO_3 емкость смолы растёт с 0,089 до 4,693 моль/л в диапазоне изменения $CHNO_3 = 0,34-11,5$ моль/л (2-56%).

Отношение $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$ меняется в достаточно узких границах для каждого типа растворов, но сильно зависит от присутствия соли и её концентрации. И чем выше концентрация соли, тем выше соотношение $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$ для одинаковых концентраций кислоты. В [2] было показано, что для растворов азотной кислоты этот параметр постоянен в небольших концентрационных пределах (0,25-0,34). Здесь показано, что в чистых растворах азотной кислоты зависимость $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$ от $C^*_{H,0}$ имеет максимум при концентрации 2,06 моль/л (12%). При более низких концентрациях происходит резкое падение отношения $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$. При повышении концентрации кислоты идёт очень плавное снижение отношения $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$.

В бинарных растворах азотной кислоты с нитратом кальция максимума не наблюдали – при заданной концентрации соли с ростом концентрации кислоты идёт достаточно быстрое снижение отношения $Q^*_{H,S}/C^*_{H,0}$. И чем выше концентрация соли в растворе, тем более крутой наклон графика. Возможно, максимум на графиках бинарных растворов присутствует в области ещё более низкой концентрации кислоты.

На графиках сорбции-десорбции видны концентрационные пики, заметно превышающие концентрацию кислоты в исходном растворе. Они появляются в конце процесса сорбции или в начале процесса десорбции. Можно предположить, что они возникают при десорбции части кислоты, слабо удерживаемой на смоле, т.е. сорбированной по иному механизму, чем основная часть. Из приведённых в табл. 2 данных можно оценить долю слабо связанной на смоле кислоты.

Таблица 2. Количественные характеристики процесса десорбции кислоты при насыщении анионита

Раствор	Сорбировано кислоты $Q_{H,S}^*$, (моль к-ты/л анионита)	Количество кислоты, десорбируемой в конце процесса сорбции и начале десорбции, когда выходные концентрации превышают $C_{H,0}^*$ (моль к-ты/л анионита)	Доля кислоты, десорбируемой в конце процесса сорбции и начале десорбции, когда выходные концентрации превышают $C_{H,0}^*$ к общему количеству сорбированной кислоты $Q_{H,S}^*(\%)$
56% HNO ₃ Кисл.=11,5 моль/л	4.693	0.0609	1.3
12% HNO ₃ +30% Ca(NO ₃) ₂ Кисл.= 2,56 моль/л; Са=93 г/л	2.137	0.170	7.9
20% HNO ₃ +30% Ca(NO ₃) ₂ Кисл.=4,50 моль/л; Са=98 г/л	3.523	0.126	3.6
22% HNO ₃ +30% Ca(NO ₃) ₂ Кисл.=4,98 моль/л; Са=100 г/л плот 1,420	3.895	0.182	4.7

Заключение

Исследованы процессы сорбции-десорбции чистых растворов азотной кислоты и её бинарных смесей с нитратом кальция на гелевом сильноосновном анионите Леватит М-800. Установлено следующее.

1. С увеличением кислотности чистых растворов HNO₃ ёмкость анионита по кислоте растёт с 0,083 до 5,05 моль/л в диапазоне изменения концентрации кислоты от 0,34 до 11,5 моль/л (2-56 % вес);

2. Отношение ёмкости анионита к исходной концентрации кислоты в растворе увеличивается, достигая максимума при концентрации кислоты 1,38 моль/л (12 вес %), затем плавно снижается до 0,393 при 11,5 моль/л (56 вес %).

3. Присутствие в бинарных растворах кислоты соли Ca(NO₃)₂ изменяет характер выходных кривых сорбции и повышает обменную ёмкость анионита по кислоте.

4. В бинарных растворах отношение ёмкости анионита по кислоте к исходной концентрации кислоты выше, чем в чистых растворах HNO₃, и падает с увеличением кислотности раствора тем быстрее, чем выше содержание соли.

5. С повышением концентрации кислоты в чистых растворах HNO₃ нарушается симметрия выходных кривых сорбции-десорбции – выходные кривые десорбции при этом становятся более растянутыми.

6. При повышении содержания кислоты, как в моно-, так и в бинарных растворах на выходных кривых сорбции, так и на выходных кривых десорбции

появляются концентрационные пики, где концентрация кислоты в выходящем растворе превышает кислотность исходного раствора. Количество кислоты, десорбируемой в области концентрационных пиков, составляет от общего количества сорбируемой кислоты до 1,3% для растворов чистой кислоты (56%), и 3,6-7,9% для бинарных растворов.

7. При сорбции кислоты из бинарных смесей также происходит удержание кальция в слое анионита, но в значительно меньшей степени, чем кислоты;

8. На всех выходных кривых сорбции $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ из бинарных смесей наблюдаются концентрационные пики по содержанию соли в растворе на выходе из колонки в конце сорбции.

Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. No 4. - P.253-263

2. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (AcidRetardation)//Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов (ИОНИТЫ-2011). Сборник материалов международной конференции (Воронеж, 16-22 октября 2011).-Воронеж.-«Научная книга».-2011.-С.96-99.

3. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. No 4. - P.253-263

4. Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Использование сорбционного способа разделения кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем водоподготовки в анализе. // Сорбц. хроматограф. процессы, 2011, т.11, №1.- с.99-110

5. Сидельников Г.Б., Тихонов Н.А., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Математическое моделирование процесса разделения кислот и солей в растворе сорбционным методом "удерживания кислоты". // Журн. математ. Моделир. 2013. Т. 5. Вып.1. (В печати).

Евтушенко Алексей Владимирович - к.х.н., ведущий специалист департамента НИОКР ОАО «Уралхим», Москва

Evtushenko Alexey V. - PhD, Research and development and experimental activities Uralchem Ltd, Moscow, evtush1@yandex.ru

Павлухина Людмила Дмитриевна - к.х.н., ведущий инженер-технолог центральной лаборатории ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», Воскресенск

Pavluhina Lyudmila .D. - Ph.D., senior engineer of the central laboratory of OJSC "Voskresensk Mineral Fertilizers", , Voskresensk

Якушева Александра Михайловна - начальник физико-химического сектора центральной лаборатории ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», Воскресенск

Ayakusheva Alexandra M. - Head of physical and chemical sector the central laboratory of OJSC "Voskresensk Mineral Fertilizers", Voskresensk