



УДК 544

Кинетика десорбции родия из комплексообразующего ионита с тиомочевинными функциональными группами раствором тиомочевины

Блохин А.А., Молошнева О.В., Мурашкин Ю.В., Воронина С.Н.

Санкт-Петербургский Государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию 8.09.2010 г.

Аннотация

Изучено влияние размера зерен ионита, интенсивности перемешивания и температуры на кинетику десорбции родия из макропористого ионита с тиомочевинными функциональными группами Purolite S920 подкисленным соляной кислотой раствором тиомочевины. Установлено, что скорость этого процесса при комнатной температуре крайне низка, но повышение температуры приводит к его существенному ускорению. Зернение ионитов и интенсивность перемешивания растворов в смеси с ионитами практически не оказывают влияния на скорость десорбции родия. Сделан вывод, что скоростью лимитирующей стадией десорбции родия из ионита раствором тиомочевины является, главным образом, скорость химической реакции образования комплексов родия с тиомочевинной, которая также сильно зависит от температуры. Дана оценка значений эффективных энергии активации процесса десорбции родия из ионита (~ 92 кДж/моль), и энергии активации реакции образования комплексов родия с тиомочевинной в водном растворе (~ 95 кДж/моль).

Ключевые слова: родий, десорбция, кинетика, ионообменник, тиомочевина, растворы

The influence of the granules size, stirring intensity and temperature on the kinetics of the rhodium desorption from the macroporous ion exchange resins Purolite S920 with the thiourea functional groups by the thiourea solution has been investigated. It has been done conclusion, that the speed limiting stage of this process was the chemical reaction of the formation of rhodium complexes with thiourea. The estimation of values of effective activation energies of the process of the rhodium desorption and the chemical reaction of formation of the rhodium complexes with thiourea in solutions (~ 92 kJ/mol and ~ 95 kJ/mol accordingly) has been given.

Keywords: rhodium, desorption, kinetics, ion exchange resin, thiourea, solutions

Введение

Как было установлено Варшавским и др. [1, 2] на примере ионита марки Monivex, макропористые ионообменники с тиомочевинными (точнее, изотиомочевинными) функциональными группами проявляют выраженную избирательность к металлам платиновой группе (МПГ), в т. ч. к родию(III), при сорбции из хлоридных растворов сложного состава. Наиболее универсальным реагентом для десорбции МПГ из этого ионита авторами [1, 2] признан подкисленный соляной кислотой раствор тиомочевины. При этом было показано,

что если палладий и платина десорбируются из ионита Monivex растворами тиомочевины с высокой скоростью и практически полностью уже при комнатной температуре, то скорость десорбции родия при комнатной температуре крайне низка, но резко увеличивается при повышении температуры. Однако детально кинетика десорбции родия из ионита Monivex не была изучена.

К настоящему времени многие фирмы, специализирующиеся в области синтеза ионообменных смол, освоили синтез ионитов с тиомочевинными функциональными группами.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики десорбции родия раствором тиомочевины из макропористых ионитов с тиомочевинными (изотиомочевинными) функциональными группами на примере ионита марки Purolite S920.

Эксперимент

Ионит Purolite S920, первоначально находящийся в HCl-форме, был рассеян на фракции 0,25–0,5 и 0,5–1,0 мм во влажном (набухшем) состоянии. Кинетика десорбции родия изучалась на предварительно насыщенных до практически равной емкости ($0,34 \pm 0,1$ ммоль/г) по родию навесок ионитов сорбцией из 3 М раствора HCl с концентрацией по родию 2,5 ммоль/л. Десорбция проводилась раствором тиомочевины 70 г/л в 0,3 М HCl с добавлением аскорбиновой кислоты в количестве 1 г/л для предотвращения окисления тиомочевины. Навеска насыщенного ионита (0,5 г в пересчете на сухую массу) предварительно отмывалась от сорбата 3 М раствором HCl, подсушивалась на фильтре и вводилась в стакан, в котором содержалось 100 мл десорбирующего раствора, термостатированного при заданной температуре, после чего включалась лопастная мешалка, и начинался отбор проб. Концентрация родия в растворах определялась фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски комплекса родия с иодидом олова(II) [3] после разложения тиомочевины концентрированной азотной кислотой или по интенсивности окраски тиомочевинного комплекса родия путем измерения оптической плотности растворов при 440 и 400 нм соответственно.

При изучении кинетики образования тиомочевинных комплексов родия раствор того же состава, что и десорбирующий раствор, помещался в термостат, температура его доводилась до заданной и в него вводился раствор родия до достижения концентрации 1,0 ммоль/л. Через определенные промежутки времени измерялась оптическая плотность раствора при 400 нм. За 100 %-ное превращение принималась оптическая плотность раствора, выдержанного на водяной бане при температуре 50 °С в течении 2 ч (при увеличении времени нагревания сверх 2 ч оптическая плотность раствора практически не изменялась). Степень превращения родия в форму тиомочевинных комплексов оценивалась как отношение оптической плотности раствора в момент времени t к оптической плотности раствора, соответствующей 100 %-ному превращению.

Результаты и их обсуждение

Предварительные опыты подтвердили данные [1, 2] о том, что скорость десорбции родия при комнатной температуре крайне низка и заметно увеличивается с повышением температуры. Тем не менее, при контактировании насыщенного

родием ионита с раствором тиомочевины приведенного выше состава при комнатной температуре в течение 2 месяцев наблюдается практически полная десорбция родия. При проведении десорбции при температуре 60 °С полная десорбция родия достигается за 4 ч. Таким образом, при проведении десорбции при любой температуре (во всяком случае, начиная с 20 °С) может быть достигнута полная десорбция родия из ионита Purolite S920.

Далее были проведены эксперименты непосредственно по изучению кинетики десорбции родия из ионита Purolite S920. Вначале было изучено влияние размера гранул ионита и скорости вращения мешалки на скорость десорбции родия при температуре 20 °С (рис. 1).

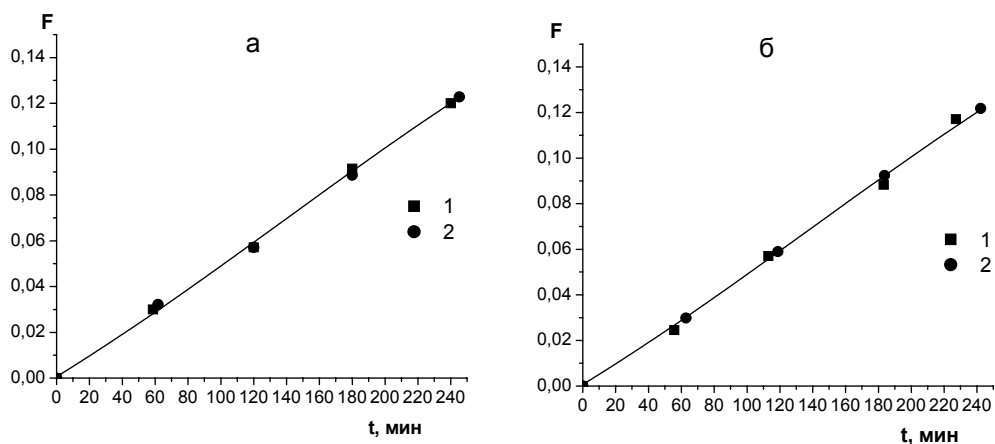


Рис. 1. Зависимость степени десорбции родия из ионита Purolite S920 от времени при температуре 20 °С при различных значениях диаметра зерен ионита (а) и скорости вращения мешалки (б). а: 1 – $d = 0,5-1,0$ мм, 2 – $d = 0,25-0,5$ мм, $\omega = 150$ об./мин; б: 1 – $\omega = 150$ об./мин., 2 – $\omega = 300$ об./мин., $d = 0,5-1,0$ мм

Как следует из рис. 1, ни размер гранул ионита, ни интенсивность перемешивания на скорость десорбции родия из ионита Purolite S920 при комнатной температуре влияния практически не оказывают.

Следующим этапом явилось изучение влияния температуры на кинетику десорбции родия из ионита зернения 0,5–1,0 мм при постоянной скорости вращения мешалки 150 об./мин.

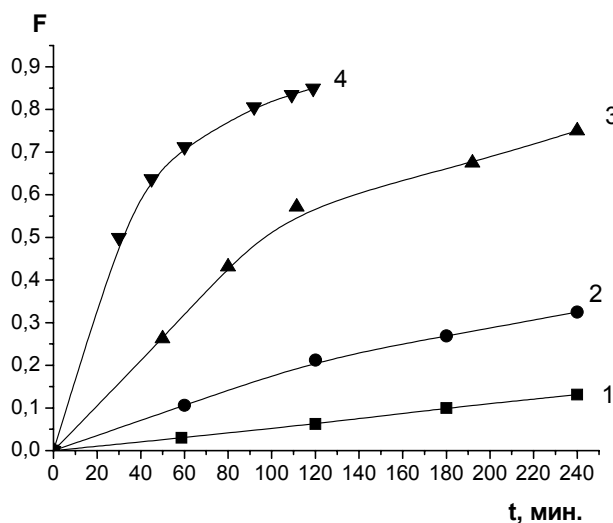


Рис. 2. Зависимость степени десорбции родия из ионита Purolite S920 при температурах, °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4)

На основании полученных первичных экспериментальных данных были построены критериальные зависимости $-\lg(1-F)$ от t и F от \sqrt{t} , которые приведены на рис.3.

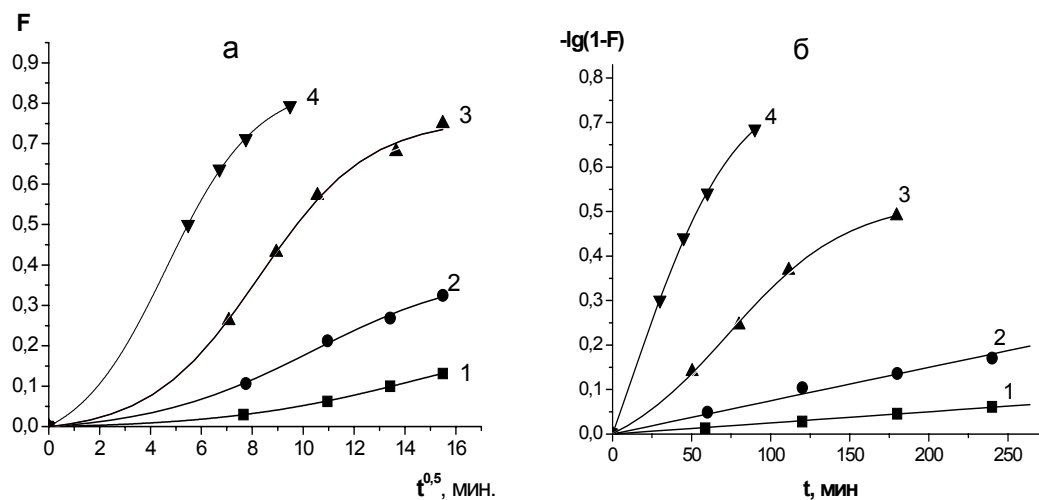


Рис. 3. Зависимость $-\lg(1-F)$ от t (а) и F от \sqrt{t} (б) при десорбции родия из ионита Purolite S920 при температурах, °С: 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4), и зернении 0,5–1,0 мм

Как видно из рис. 3, зависимости F от \sqrt{t} отклоняются от прямых уже при низких значениях F во всем интервале температур. Зависимости $-\lg(1-F)$ от t при температурах 20 и 30 °С представляют собой прямые, а при температурах 40 и 50 °С начальные участки этих зависимостей также фактически прямолинейны, но при более высоких значениях $-\lg(1-F)$ начинают отклоняться от прямых.

Известно [4, 5], что прямолинейный ход зависимостей $-\lg(1-F)$ от t и отклонение от прямых зависимостей F от \sqrt{t} при низких значениях F характерны для процессов, протекающих во внешнедиффузионной области, или процессов, контролируемых скоростью химической реакции. Исходя из того, что скорость десорбции родия не зависит от размера зерен ионита и от интенсивности перемешивания, можно предположить, что скорость процесса десорбции родия из ионита Purolite S920 лимитируется, главным образом, скоростью химической реакции.

С учетом того, что в условиях проведения экспериментов степень десорбции родия при температуре 20 °С не превысила 0,13, оценка значения эффективной энергии активации процесса десорбции родия была произведена по зависимости времени, необходимого для достижения 10 %-ной десорбции родия, от обратной температуры (рис. 4).

Высокое найденное значение эффективной энергии активации – $89,8 \pm 1,2$ кДж/моль, подтверждает, что скоростью лимитирующей стадий процесса десорбции родия из ионита Purolite S920 является химическая реакция, а именно, реакция образования комплексов родия с тиомочевинной.

Действительно, известно [1], что скорость образования тиомочевинных комплексов родия в растворах при комнатной температуре низка, но увеличивается при повышении температуры. Было изучено влияние температуры на кинетику образования тиомочевинных комплексов родия в растворе того же состава, что и десорбирующий раствор (раствор тиомочевинной кислоты концентрации 70 г/л 0,3 М HCl с добавлением аскорбиновой кислоты в количестве 1г/л). Результаты, приведенные на

рис. 5, подтверждают, что скорость образования тиомочевинных комплексов родия сильно зависит от температуры.

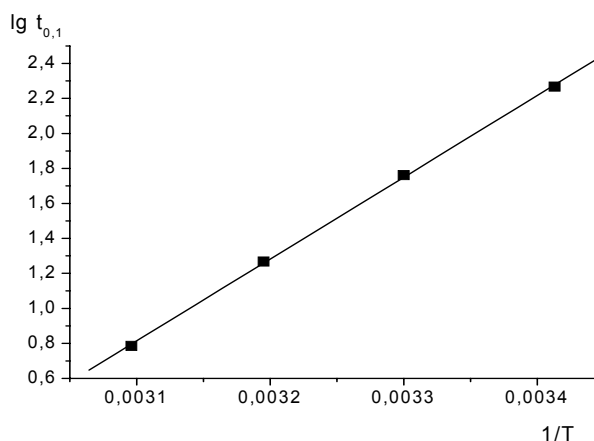


Рис. 4. Зависимость времени, необходимого для достижения 10 %-ной десорбции родия из ионита Purolite S920, от обратной температуры

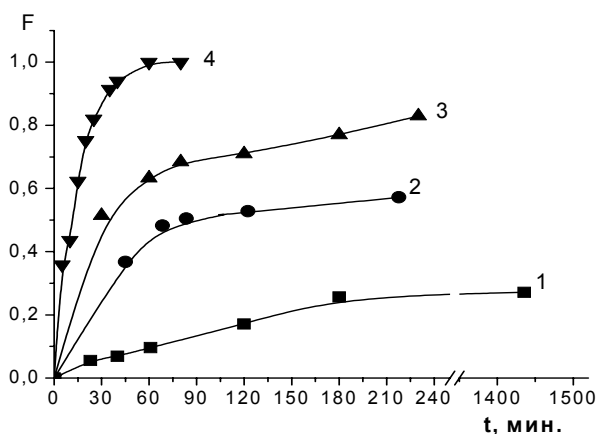


Рис. 5. Зависимость доли превращения родия в форму тиокомплексов от времени при температурах, °С: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40, 4 – 50

На основании первичных данных, приведенных на рис. 6, из зависимости значений времени, необходимого для достижения степени превращения родия в форму тиомочевинного комплекса 0,2, от обратной температуры (рис. 6) была дана оценка значения эффективной энергии активации этого процесса, которое составило $99,2 \pm 17,0$ кДж/моль.

Таким образом, эффективная энергии активации реакции образования тиомочевинных комплексов в растворе высока и имеет тот же порядок, что и энергии активации процесса десорбции родия из ионитов раствором тиомочевинны. Из этого можно сделать вывод о том, что низкая скорость десорбции родия раствором тиомочевинны при комнатной температуре и ее заметное повышение при увеличении температуры обусловлены, главным образом, особенностями кинетики образования тиомочевинных комплексов родия в растворе.

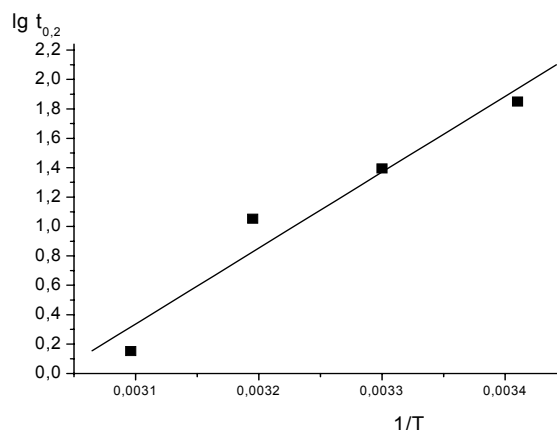


Рис. 6. Зависимость времени, необходимого для достижения степени превращения родия в форму тиомочевинного комплекса 0,2, от обратной температуры

Общий же вывод, с точки зрения практики, который можно сделать из приведенных выше данных, состоит в том, что десорбцию родия из ионитов раствором тиомочевины необходимо проводить при повышенной температуре, не менее чем при 50 °С.

Список литературы

1. Warshawsky A., Fieberg M., Michalik P. et al. The separation of platinum group metals (PGM) in chloride media by isothioronium resins //Separation and purification methods. 1980. №9 (2). P. 209–265.
2. Warshawsky A. Integrated ion exchange and liquid-liquid extraction process for the separation of PGM //Hydromet.:Res., Dev. and Plant Pract. Proc. 3rd Int. Symp. Hydromet. 112 AIME Annu.Meet., Atlanta. 1983. P.517–527.
3. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний. 2009. 711 с.
4. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: ИЛ, 1962. 491 с.
5. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Сорбция органических веществ. Л.: Наука, 1969. 336 с.

Блохин Александр Андреевич - проф, д.т.н., Санкт-Петербургский Государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Молошнева Ольга Викторовна - студент, Санкт-Петербургский Государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Мурашкин Юрий Васильевич - доцент, к.х.н., Санкт-Петербургский Государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Воронина Светлана Николаевна - студент, Санкт-Петербургский Государственный технологический институт, Санкт-Петербург

Blokhin Alexander A. - professor, doctor of sciency, professor St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg, Russia, e-mail: blokhin@list.ru

Moloshneva Olga V. - student working on degree thesis, St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg

Murashkin Yury V. - associate professor, Ph.D, associate professor, St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg

Voronina Svetlana N. - student working on degree thesis, St.Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St.Petersburg