



УДК 541. 183

Разделение смесей «MgCl₂-HCl» И «CaCl₂-HCl» на низкоосновных анионообменниках АН-221, АН-251 в условиях необменного поглощения

Нефедова Т.Н., Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 13.07.2013 г.

Аннотация

Проведено разделение смесей хлоридсодержащих электролитов «MgCl₂ - HCl» (0,01M:0,01M) и «CaCl₂ - HCl» (0,01M:0,01M) на низкоосновных анионообменниках АН-221, АН-251 в условиях необменного поглощения. Обнаружено концентрирование соляной кислоты в фазе сорбента в системе «CaCl₂ – HCl – АН - 251 в HCl-форме». Установлено, что применение систем с низкоосновными анионообменниками в условиях необменной сорбции позволяет полностью разделить исследуемые смеси хлоридсодержащих электролитов «хлорид кальция - соляная кислота (0,01M: 0,01M)»; «хлорид магния - соляная кислота (0,01M: 0,01M)» на небольшом слое сорбента.

Ключевые слова: разделение, необменная сорбция, хлорид магния, хлорид кальция, соляная кислота, низкоосновные анионообменники

Separation of chloride-containing mixtures of electrolytes such as «MgCl₂ - HCl» (0,01 M: 0.01 M) and the «CaCl₂ - HCl» (0.01 M: 0.01 M) by means of the low basic anion exchangers (AN-221, AN-251) in non-exchange conditions was carried out. Concentration of hydrochloric acid for the «CaCl₂ - HCl - AN - 251 in HCl-form» system in sorbent phase was detected. It was found that the using of systems with the low basic anion exchangers in non-exchange conditions allows completely to separate the chloride-containing mixtures of electrolytes such as «MgCl₂ - HCl» (0,01 M: 0.01 M) and the «CaCl₂ - HCl» (0,01 M: 0.01 M) on a thin sorbent layer .

Keywords: separation, non-exchange sorption, magnesium chloride, calcium chloride, hydrochloric acid, low basic anion exchangers

Введение

Особенности протекания необменного поглощения веществ ионообменниками определяются совокупностью различных факторов, таких как природа и концентрация сорбата, температура процесса, природа растворителя и др [1-3].

С практической точки зрения проведение разделения веществ, особенно кислот, в условиях необменной сорбции имеет неоспоримое преимущество – возможность регенерации ионообменников водой, делающее этот процесс более экологичным по сравнению с ионным обменом.

Необменная сорбция электролитов широко представлена в работах, описывающих разделение их смесей на различных ионообменниках. Метод удерживания кислоты применен для отделения соляной, плавиковой, азотной, серной и фосфорной кислоты от их солей [4, 5]. В последние годы было достигнуто разделение солей щелочных и щелочноземельных металлов на сверхсшитом нанопористом полистирольном сорбенте NanoNet 381 [6-8].

В работах [9, 10] рассмотрены примеры сорбционного разделения растворов смесей «HCl – KCl», «CaCl₂ – HCl», «CaCl₂ – NaCl» на анионообменнике АВ-17х8 в Cl-форме. Авторами [11, 12] была изучена возможность разделения двухкомпонентных смесей: азотная кислота - нитрат металла на нитратной форме анионита АВ-17.

Необходимо отметить, что большинство исследований проводилось, в основном, в системах с высокоосновными или сильнокислотными ионообменниками и неионогенными сорбентами. Однако, значительный интерес представляет изучение необменной сорбции в системах содержащих низкоосновные анионообменники ввиду их широкой распространенности, а так же наличия в их составе слабых по степени ионизации функциональных групп, в меньшей степени препятствующих процессу необменного проникновения электролитов. Поэтому исследование возможностей разделения электролитов с последующим осуществлением экологически чистой регенерации представляет важную практическую задачу.

Эксперимент

В качестве объектов исследования в данной работе были использованы анионообменники АН-221, АН-251 в HCl форме (Таблица 1,2) и растворы смесей «хлорида магния – соляная кислота», «хлорид кальция - соляная кислота», взятые в эквимольных соотношениях (0,01М:0,01М). Процесс разделения смесей хлоридсодержащих электролитов осуществляли путем пропускания раствора смеси через колонку, заполненную анионообменником, в режиме прямотока со скоростью подачи раствора 1 см³/мин. Высота слоя сорбента составляла 22 см.

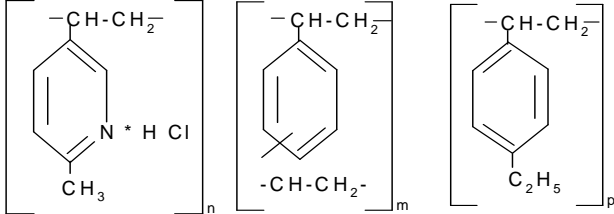
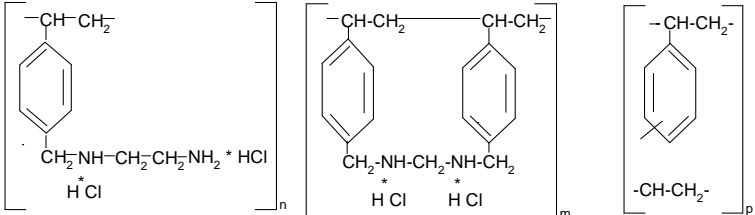
Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых сорбентов в Cl-форме[13].

Анионо-обменник	Строение функц. группы	pK функц. групп	гН ₂ О/г смолы	Емкость ммоль-экв/г	Влажность, %
АН-251	≡N	4.77	0.13	2.24	10.90
АН-221	=NH -NH ₂	8.40 6.30	0.51	6.80	12.36

Для предотвращения протекания ионного обмена анионообменники были переведены в HCl форму. Собранные фракции компонентов смеси анализировали с помощью титриметрических методов анализа.

Десорбцию разделяемых компонентов осуществляли дистиллированной водой.

Таблица 2. Структура составного повторяющегося звена матрицы сорбента [13]

Анионо-обменник	Строение
АН-251	
АН-221	

Обсуждение результатов

На рис. 1, 2. представлены выходные кривые необменной сорбции смесей хлоридсодержащих электролитов «хлорид кальция - соляная кислота (0,01М:0,01М)», «хлорид магния - соляная кислота (0,01М:0,01М)».

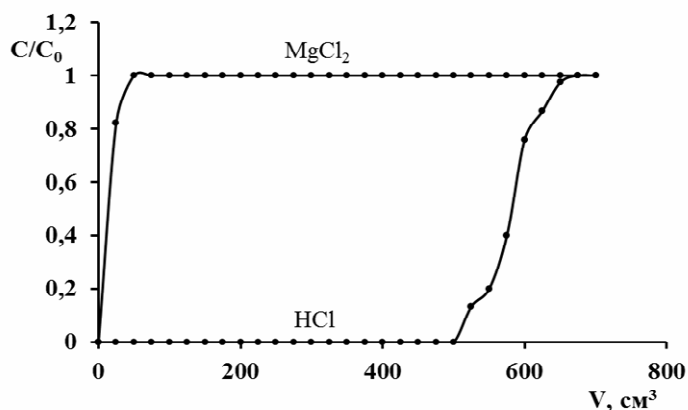


Рис. 1. Выходные кривые необменной сорбции смеси $MgCl_2:HCl$ (0,01М:0,01М) низкоосновным анионообменником АН-221 в HCl-форме

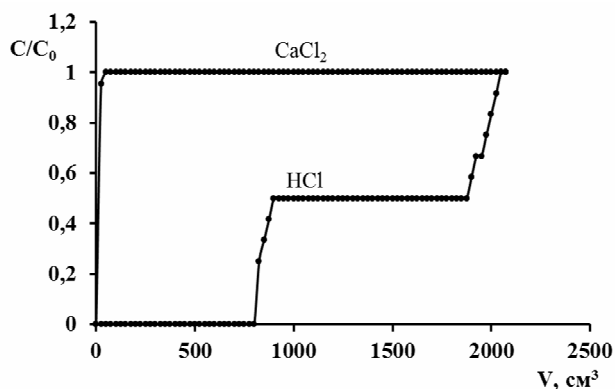


Рис. 2. Выходные кривые необменной сорбции смеси $CaCl_2:HCl$ (0,01М: 0,01М) низкоосновным анионообменником АН-251 в HCl-форме

Было достигнуто полное разделение смесей «хлорид кальция - соляная кислота (0,01М:0,01М)», «хлорид магния - соляная кислота (0,01М:0,01М)». Сначала из колонки выходила вода, объемом 6 см³, а затем компоненты разделяемой смеси. В обеих системах наблюдалось интенсивное поглощение соляной кислоты и незначительная сорбция солей. Со 2-ой фракции (V=50 см³) концентрации хлоридов кальция и магния на выходе из колонки выравнивались с исходными значениями этих величин. Для соляной кислоты подобное равенство было достигнуто при 0,675 дм³ раствора смеси в системе «MgCl₂ – HCl – АН - 221 в HCl-форме» и при 2,5 дм³ раствора смеси в системе «CaCl₂ – HCl - АН- 251 в HCl-форме».

В процессе сорбции и десорбции прослеживалось изменение высоты слоя сорбента, что связано с набуханием анионообменника при поглощении им электролита, который дополнительно вносил в гранулы ионообменников воду за счет гидратных оболочек ионов. Соответственно вымывание поглощенного компонента приводило к так называемому «обезвоживанию» частиц сорбента, что в свою очередь заметно сокращало как размер самих гранул сорбента, так и высоту слоя в целом. При сорбции компонентов, разделяемой смеси, объем колонки с анионообменником АН-221 увеличился на 9% , а с анионообменником АН-251 на 13% относительно исходного объема колонки, заполненного сорбентом в набухшем виде в каждом конкретном случае. Вид кривой необменной сорбции соляной кислоты при пропускании смеси «хлорид кальция - соляная кислота (0,01М: 0,01М)» через анионообменник АН-251 связан особенностями свойств сорбента, в частности с его повышенной гидрофобностью, и как следствие, более медленной набухаемостью в жидких средах.

Десорбцию сорбированных компонентов смеси проводили дистиллированной водой. Полное вымывание соляной кислоты было достигнуто в системе «MgCl₂ – HCl - АН- 221 в HCl-форме» 3,65 дм³ , а в системе «CaCl₂ – HCl - АН- 251 в HCl-форме» 3,8 дм³ воды. Хлориды кальция и магния в обоих случаях вымывались 0,1 дм³ воды. Прерывание процессов сорбции и десорбции не оказывало влияния на величину сорбции и десорбции компонентов смеси.

На рис. 3, 4 представлены кривые необменной сорбции и десорбции компонентов систем «MgCl₂- HCl - АН- 221 в HCl-форме», «CaCl₂ – HCl - АН- 251 в HCl-форме».

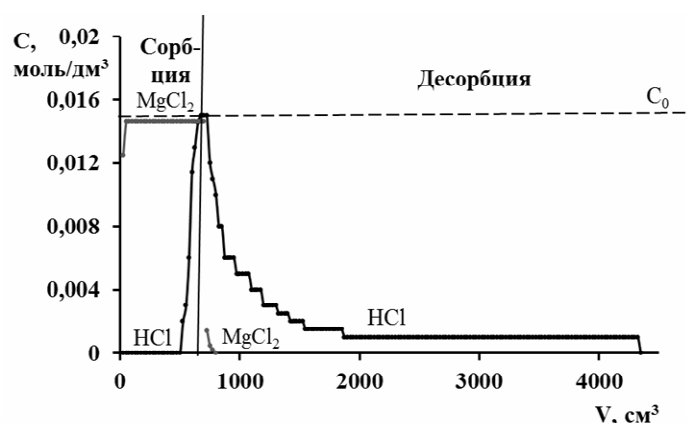


Рис. 3. Кривые необменной сорбции и десорбции компонентов системы «MgCl₂ – HCl - АН- 221 в HCl-форме». Пунктирной линией показана концентрация исходного раствора

В системе «CaCl₂ - HCl – АН - 251 в HCl-форме» наблюдалось концентрирование соляной кислоты в фазе анионообменника, обнаруженное в процессе ее десорбции из колонки.

В работе были рассчитаны коэффициенты разделения данных смесей хлоридсодержащих электролитов и эффективные коэффициенты работы колонок.

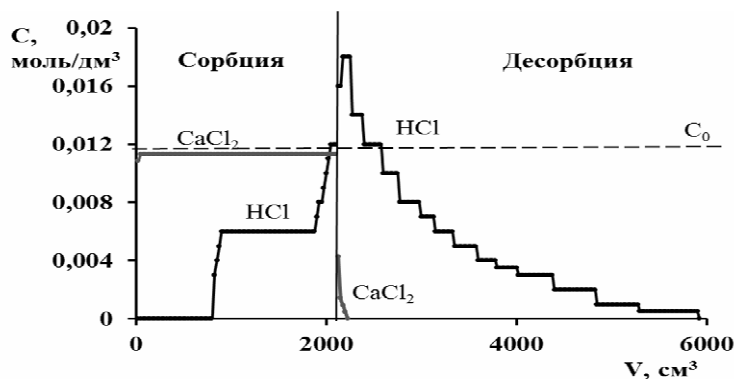


Рис. 4. Кривые необменной сорбции и десорбции компонентов системы «CaCl₂ - HCl - АН- 251 в HCl-форме». Пунктирной линией показана концентрация исходного раствора.

Коэффициент разделения представлялся, как отношение площади под кривой сорбции компонента, вторым выходящего из колонки, к площади под кривой сорбции компонента, выходящего первым. Эффективный коэффициент работы колонки рассчитывался, как отношение объема раствора очищаемой смеси, пропущенного через колонку до проскока последнего компонента смеси, к объему колонки. Значения коэффициентов разделения смесей «CaCl₂:HCl (0,01M:0,01M)», «MgCl₂:HCl (0,01M:0,01M)» и эффективных коэффициентов работы колонок представлены в таблице

Таблица. Значения коэффициентов разделения смесей «CaCl₂:HCl (0,01M:0,01M)», «MgCl₂:HCl (0,01M:0,01M)» и эффективных коэффициентов работы колонок.

Анионообменник	Смесь	K	K'
АН-221	MgCl ₂ :HCl (0,01M: 0,01M)	39.7	33.5
АН-251	CaCl ₂ :HCl (0,01M: 0,01M)	115.4	58.5

Полученные значения коэффициентов свидетельствуют о хорошем разделении данных исследуемых смесей хлоридсодержащих электролитов и достаточно высокой эффективности использованных в работе колонок.

Заключение

Использование низкоосновных анионообменников позволило полностью разделить исследуемые смеси хлоридсодержащих электролитов в условиях необменного поглощения на небольшом слое сорбента.

Список литературы

1. Гельферих Ф. Иониты. М. : ИЛ, 1962. 490 с.

2. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л. : Наука, 1977. 336 с.
3. Нефедова Т.Н., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. Необменная сорбция хлоридсодержащих электролитов низкоосновным анионообменником АН-31 // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т.9. Выпуск 2. С. 281-287.
4. Göttzelmann W., Hartinger L., Gülbas M. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 1 // Metalloberfläche. 1987. В. 41. № 5. S. 208-212.
5. Göttzelmann W., Hartinger L., Gülbas M. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil 2 // Metalloberfläche. 1987. В. 41. № 7. S. 315-322.
6. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. Preparative frontal size exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene // J. Chromatogr. A. 2005. V.1087. № 1. P.3-12.
7. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons // J. Chromatogr. A. 2005. V.1100. №1. P.32-39.
8. Блишников З.К. Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 323-331.
9. Ферапонтов Н.Б. Безреагентное разделение электролитов на ионитах // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 904-907.
10. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И. Разделение смесей сильных электролитов сорбцией на ионитах и определение коэффициента однократного разделения // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 8. С. 1490-1495.
11. Крачак А.Н. Основные закономерности разделения электролитов в методе «удерживания кислоты» (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. № 1. С. 77-88.
12. Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х. Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 1. С. 99-110.
13. Иониты. Каталог. Черкассы. : НИИТЭХим. 1980. 36 с.

Нефедова Татьяна Николаевна – инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный Университет, Воронеж, тел. 89042109892

Хохлов Владимир Юрьевич – профессор кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный Университет, Воронеж, тел. 8(473)2208932

Хохлов Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронежский государственный Университет, Воронеж, тел. 8(473)2208932

Селеменев Владимир Федорович – профессор, зав. каф. аналитической химии, Воронежский государственный Университет, Воронеж, тел. 8(473)2208932

Nefedova Tatiana N. – engineer, department of Analytical Chemistry, faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: TNefedova@gmail.com

Khokhlov Vladimir Yu. – professor, department of Analytical Chemistry, faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Khokhlova Oksana N. – assistant professor, department of Analytical Chemistry, faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Selemenev Vladimir F. – professor, the head of Analytical Chemistry department, faculty of Chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: common@chem.vsu.ru