

РАЗДЕЛЕНИЕ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

В. Н. НЕУСТРОЕВА, Г. М. КУЗНЕЦОВА, А. Г. БОРОДУЛИНА

(Представлено проф. докт. хим. наук А. Г. Стромбергом)

Изучению состояния циркония и титана в солянокислых растворах посвящен ряд работ [1, 2, 3, 4, 5]. Авторы некоторых этих работ считают, что в растворах соляной и азотной кислот с концентрацией 0,3 М и больше титан и цирконий находятся в виде комплексных ионов. Поглощение хлоридных комплексов ионообменными смолами большинством исследователей изучалось статическим методом, путем определения коэффициента распределения элемента между ионообменной смолой и раствором [1, 2, 4, 6].

На основании этих исследований было установлено следующее: а) в солянокислых растворах с концентрацией HCl от 0,1 до 6 М титан и цирконий находятся в катионной форме; б) интенсивность поглощения титана и циркония катионитом зависит от концентрации соляной кислоты в растворе. Наибольшие различия в поведении этих элементов при ионном обмене проявлялись в случае применения 1 М HCl. В этих условиях титан совершенно не поглощался катионитом КУ-2, а цирконий сорбировался полностью. Все исследования проводились с миллиграммовыми количествами веществ [1, 2].

Представляло интерес проверить, будет ли эта закономерность сохраняться в случае более высоких концентраций титана и циркония, иных соотношений концентраций этих элементов в смеси, а также выявить возможность разделения их в процессе сорбции.

Результаты исследования

Разделение смеси титана и циркония производилось на колонках, заполненных слоем (28×1 см) смолы КУ-2 в н-форме с величиной зерен 0,25—0,5 мм. Смолу, которой были заполнены колонки, предварительно обрабатывали 1 М HCl. 100 мл исследуемого раствора фильтровалось через колонку со скоростью 0,8—1 мл/мин. Раствор, протекающий через колонку, собирали в виде отдельных фракций по 25 мл и анализировали на содержание титана и циркония. Анализы проводились фотоколориметрически [7]. Титан определялся по реакции с перекисью водорода в кислой среде, цирконий — с применением органического красителя ализарин-сульфонат натрия (ализариновый красный) [7]. Объем, скорость, концентрация соляной кислоты и температура пропускаемых

через колонку растворов оставались постоянными для всех опытов. Тем самым оставалось постоянным и время контакта раствора со смолой. Оно составляло, по нашим расчетам, 0,36 часа (φ колонки = 1 см, объем смолы в колонке 28 см³, объемная скорость 60 мл/час, площадь поперечного сечения колонки $w=0,785$ см². Линейная скорость $\frac{60}{0,785} = 0,764$ м/час, время контакта $\tau = \frac{0,280}{0,764} = 0,36$ часа.

Для выяснения возможности разделения титана и циркония в процессе сорбции из 1 М НСl было исследовано поглощение их из смеси при различном соотношении концентраций этих элементов в растворе.

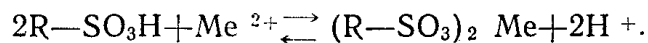
Концентрация титана оставалась во всех опытах постоянной, равной 12 г/л TiO₂. Это примерно составляет 80% от полной динамической емкости ионита по иону кальция. Концентрация циркония в смеси менялась. Как видно из таблицы, полное поглощение циркония катионитом при данном содержании титана возможно лишь при отношении концентраций ZrO₂/TiO₂ = 1 : 100; 2 : 100; 4 : 100; 6 : 100. При этих условиях титан поглощается смолой на 96,6%, а цирконий поглощается полностью. При дальнейшем увеличении концентрации циркония в смеси происходит поглощение катионитом как титана, так и циркония не полностью. В то время как сорбционная емкость смолы остается постоянной, независимо от состава поступающего раствора количество поглощенного катионитом циркония зависит от присутствия ионов титана в растворе, так же как и поглощение титана, зависит от концентрации ионов циркония в этом растворе.

Разделение титана и циркония на катионите КУ-2 из растворов 1 М НСl

Ti:Zr	TiO ₂ , г/мл		% поглощения	ZrO ₂ г/100 мл		% поглощения
	взято	найденно в адсорбате		взято	найденно в адсорбате	
100:0	1,2	0,0408	96,6	—	—	—
100:1	1,2	0,0406	96,6	0,012	0,000	100
100:2	1,2	0,0408	96,6	0,024	0,000	100
100:4	1,2	0,0401	96,7	0,048	0,000	100
100:6	1,2	0,0405	96,6	0,072	0,000	100
100:10	1,2	0,0405	96,6	0,12	0,0015	98,8
100:12,5	1,2	0,0384	91,8	0,150	0,0153	90,0
100:20	1,2	0,1440	88,0	0,240	0,0658	72,6
100:33	1,2	0,2076	82,7	0,400	0,1688	57,8
100:40	1,2	0,2400	80	0,4800	0,2106	41,9
0:100	—	—	—	1,2	0,0008	100

Во второй серии опытов было проведено изучение интенсивности поглощения титана и циркония смолой КУ-2 в зависимости от концентрации соляной кислоты в растворе. Результаты исследования представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, цирконий лучше всего поглощается катионитом при концентрации соляной кислоты 0,5 М и 1 М. При повышении концентрации кислоты и уменьшении ее процент поглощения падает. Снижение емкости поглощения катионитового фильтра при низкой концентрации соляной кислоты в растворе объясняется увеличением степени гидролиза соли. Снижение емкости при высокой

концентрации соляной кислоты можно объяснить смещением устанавливающегося равновесия между обменивающимися ионами вследствие повышения концентрации ионов H^+ в растворе.



Низкий процент поглощения циркония из растворов с концентрацией соли 18 г/л ZrO_2 вызван тем, что, очевидно, концентрация соли превосходит сорбционную емкость смолы по цирконий-хлоридному комплексу.

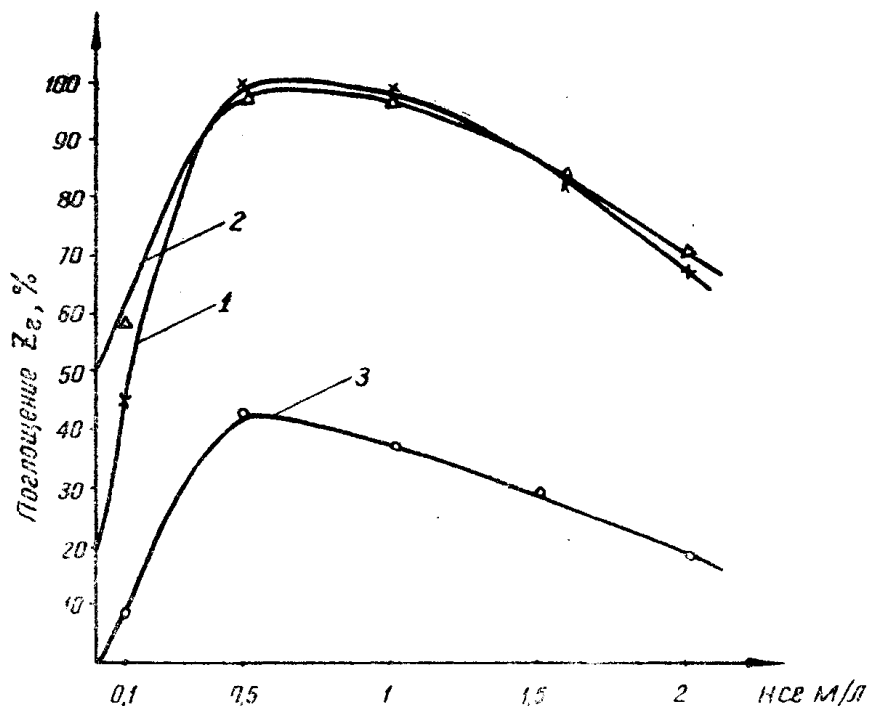


Рис. 1. Поглощение циркония катионитом КУ-2 из 100 мл солянокислого раствора.
Содержание в растворах: N1—10 г/л TiO_2 , N2—14 г/л TiO_2 ,
N3—18 г/л TiO_2 .

Титан лучше всего поглощается катионитом из 0,1, 0,5 и 1 М растворов соляной кислоты (рис. 2). При повышении концентрации кислоты степень поглощения титана резко снижается. Как показали обе серии опытов, в растворах 1М соляной кислоты титан и цирконий ведут себя одинаково в отношении их сорбционной способности. Следовательно, в процессе сорбции разделение этих элементов невозможно.

Различие в поведении титана и циркония в солянокислых средах выявляется лишь при десорбции их со смолы. Опытным путем установлено, что раствор 1М легко вымывает ион титана с катионита, в то время как цирконий практически не вымывается кислотой данной концентрации. Причем на элюирование титана требуются сравнительно малые объемы 1М соляной кислоты (рис. 3). Соляная кислота большей концентрации 1,5 М, 2 М вымывает не только титан, но и частично цирконий. Поэтому для целей разделения в качестве элюирующего раствора может быть применена соляная кислота с концентрацией не выше 1М. Это различное отношение титана и циркония, адсорбированных на смоле, к 1М HCl является следствием неодинаковой прочности связи их хлоридных комплексов со смолой. Очевидно, комплексы титана

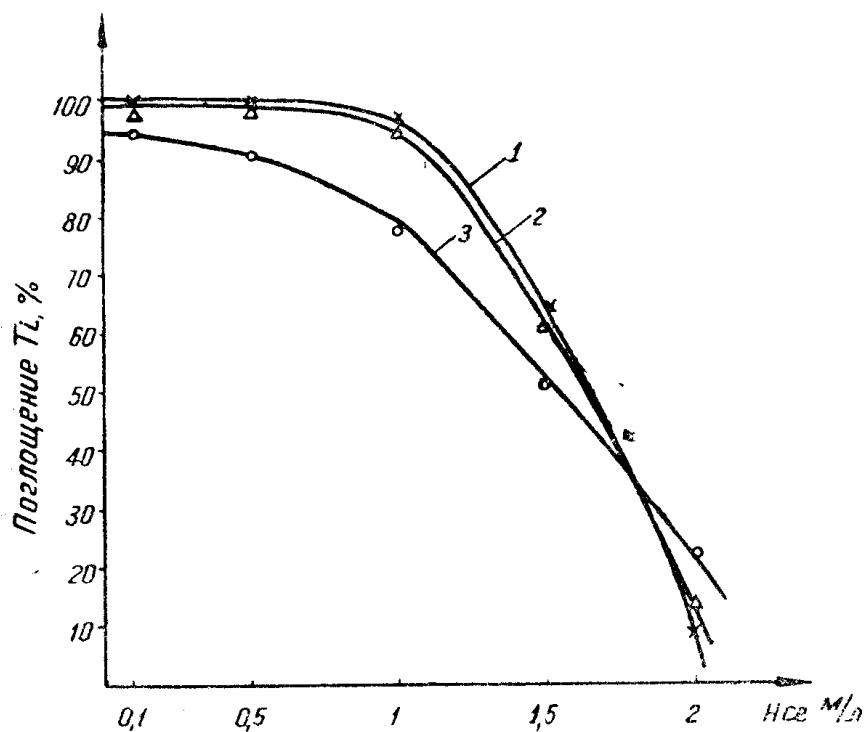


Рис. 2. Поглощение титана катионитом КУ-2 из 100 мл соляно-кислого раствора. Содержание в растворах: N1—10 г/л TiO_2 , N2—14 г/л TiO_2 , N3—18 г/л TiO_2 .

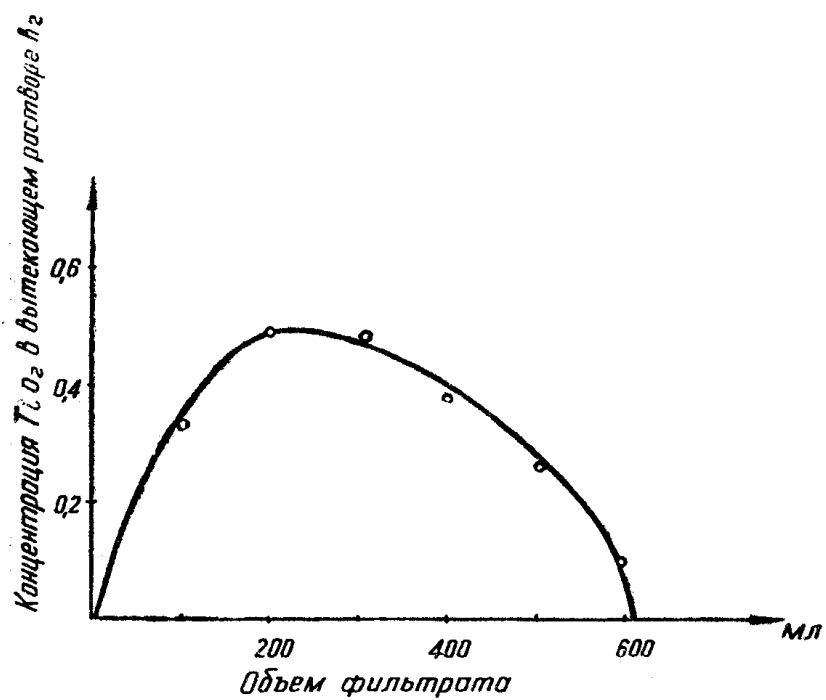


Рис. 3. Десорбция титана 1 М соляной кислотой. Загрузка 1,0 г TiO_2 .

менее прочно связаны с катионитом, чем комплексы циркония, а поэтому вымываются избытком 1 М HCl. Для элюирования циркония 1 М соляная кислота непригодна. Практически для его элюирования применяют 6 М HCl [4]. Различием в прочности связи хлоридных комплексов титана и циркония со смолой можно объяснить и разницу в коэффициентах распределения их на катионите КУ-2 в случае применения 1 М соляной кислоты [1, 2]. Опыты в статических условиях проводились при большом избытке кислоты и малой концентрации соли. В этих условиях происходило разрушение непрочных связей комплексов титана со смолой и весь титан оказывался десорбированным с катионита, в то время как цирконий, сорбированный смолой, не вымывался.

Выводы

1. Проведено изучение сорбции граммовых количеств циркония и титана катионитом КУ-2 из солянокислых растворов. Показано, что степень поглощения этих элементов смолой зависит от концентрации соляной кислоты в растворе.

2. Элюированием 1 М раствором соляной кислоты адсорбированных на смоле КУ-2 титана и циркония достигается разделение этих элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Белявская, И. В. Алимарин и др. Ж. ан. х. 13, 668, 1958.
2. Т. А. Белявская, М. К. Чмутова. Научные доклады Высшей школы. 2, 305, 1958.
3. К. А. Краус, Ф. Нельсон. Химия ядерного горючего. 353, 1955.
4. В. А. Lister. Chem. Soc. 11, 3123, 1951.
5. J. T. Benedikt, W. C. Schamb и др. J. Am. Chem. Soc. 76, 2036, 1954.
6. Горкинс, G. Мауер. J. Am. Chem. Soc. 69, 2859, 1947.
7. Анализ минерального сырья. Гостехиздат. 1956. Ленинград.