

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. М. САЛДАДЗЕ

**К ВОПРОСУ О ТОНКОЙ ОЧИСТКЕ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ**

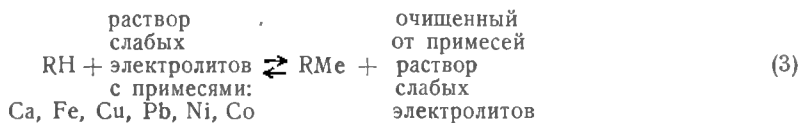
(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 23 I 1951)

Существующие классические методы очистки веществ (кристаллизация, перегонка, осаждение и др.), применяемые в производстве химических реактивов, не всегда обеспечивают получение веществ высокой степени чистоты. Например, указанными методами затруднено получение оксикарбоновых кислот (лимонной, винной, яблочной, молочной) квалификации х. ч., ч. д. а. Трудность получения их классическими методами заключается в том, что они являются хорошими комплексообразователями с железом (1) и тяжелыми металлами (2). В результате этого перешедшие в комплекс микроколичества катионов становится невозможным отделить от кислоты кристаллизацией или осаждением. Трудно также отделить от этих кислот ионы Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и др.

При тщательном исследовании процесса очистки слабых электролитов, имеющих коэффициент диссоциации $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-5}$, было установлено, что растворы слабых электролитов можно очистить от примесей катионов и анионов с помощью типовых ионообменных реакций, осуществляемых ионообменными смолами (3):



Реакция (1), применяемая для очистки органических кислот от примесей катионов, может быть представлена схематически так:



Опыты показали, что эту реакцию возможно осуществить сульфированными смолами, имеющими в своем составе сульфогруппы и гидроксильные группы.

Эти смолы представляют в водородной форме многоосновные твердые кислоты. Такие смолы в кислой среде имеют большую поглощающую способность, как это видно из рис. 1. Смолы, имеющие в своем составе карбоксильную и гидроксильную группы, непригодны для ведения схематических реакций (3), поскольку они являются слабыми кислотами.

Как было установлено опытами, не всякие сульфированные смолы могут быть использованы для осуществления вышеуказанного процесса. Смолы, которые значительно растворимы в растворах электролитов, непригодны для очистки слабых электролитов, так как в очищенном продукте не допускаются посторонние органические примеси.

Следовательно, для очистки слабых электролитов пригодны смолы, механически прочные и химически устойчивые. Таковыми являются отечественные смолы СБС и эспатит К, а также вофатит Р.

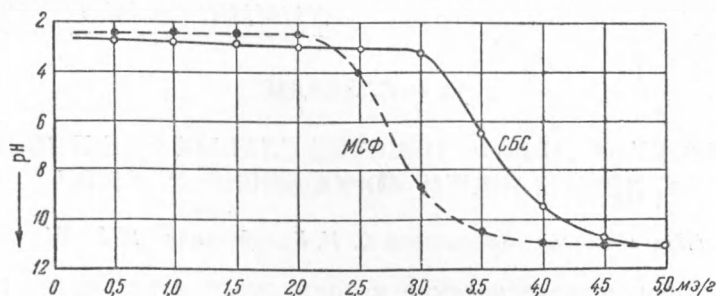


Рис. 1

Экспериментально найдено, что важнейшим условием ведения процесса тонкой очистки слабых электролитов от примесей катионов является pH среды очищаемого раствора (см. табл. 1).

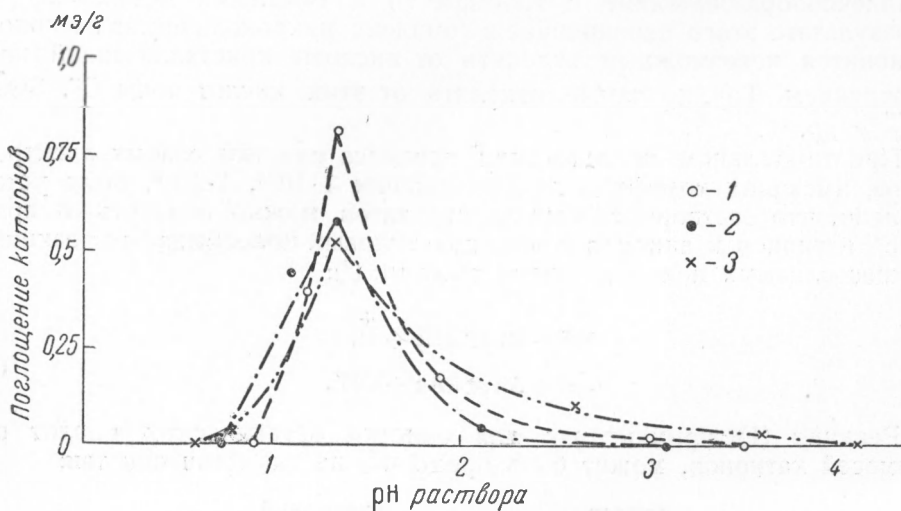


Рис. 2. Зависимость поглощения катионов из растворов лимонной кислоты от pH растворов. 1 — свинец, 2 — железо, 3 — медь

Сорбция катионов из растворов оксикарбоновых кислот растет по мере увеличения pH до 1,3—1,5, но, как показано на рис. 2, общая закономерность, устанавливающая, что сорбция катионов растет прямолинейно по мере увеличения pH⁽⁵⁻⁷⁾, нарушается уже в узких пределах pH среды. При pH > 3 катионы практически на смоле уже не сорбируются ввиду наступающего комплексобразования металлов с кислотами.

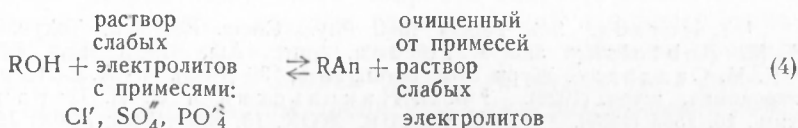
Установлены условия комплексобразования Fe, Cu, Pb с оксикарбоновыми (лимонной, винной) и карбоновыми (уксусной, муравьиной) кислотами.

Изучение условий поглощения катионов ионообменными смолами позволило установить область существования комплексов металлов со слабыми электролитами, рассчитать коэффициент неустойчивости комплекса и установить оптимальные условия образования комплексов. Экспериментально было установлено, что концентрация очищаемой кислоты не оказывает значительного влияния на сорбцию микропримесей катионов.

Степень очистки кислот от катионов можно довести до желаемого порядка: $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-6}$ % по отдельным примесям. Очистку же растворов слабых электролитов от микропримесей анионов можно производить согласно типовой реакции анионного обмена (2). Эта реакция для данного случая представляется схематически так:

Таблица 1

Кислота	Оптимальная pH очистки кислот от примесей катионов
Лимонная	1,35—1,5
Винная	1,5
Яблочная	1,5
Уксусная	1,8—2,2
Янтарная	1,0—2,5
Муравьиная	1,8—2,0



Данную реакцию возможно осуществить смолами анионного обмена, имеющими в своем составе активные аминогруппы (NH_2 , NH и др.). Эти смолы являются слабыми твердыми основаниями, нерастворимыми в растворах электролитов; к ним относятся отечественные смолы МГ и ММ-2Н. Они практически не сорбируют органических кислот, но поглощают анионы минеральных кислот из растворов слабых электролитов.

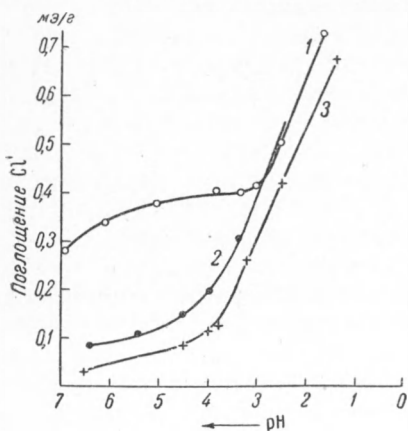


Рис. 3. Зависимость сорбции хлорид-иона из растворов кислот от pH растворов. 1 — лимонная, 2 — янтарная, 3 — уксусная кислота

Сорбция микроколичеств примесей анионов неорганических кислот, идущая по реакции (4), зависит от pH среды. По мере увеличения pH растворов поглощение анионов уменьшается. Как видно из рис. 3, лучшая сорбция Cl' из растворов различных кислот идет при pH 2—2,3.

В результате изучения ионообменных реакций (3) и (4) создана типовая технологическая схема тонкой очистки слабых электролитов от примесей катионов и анионов.

Очистка растворов оксикарбоновых кислот (лимонной, винной) производилась так: 15—30% раствор технической кислоты пропускался через колонку, наполненную смолой катионного обмена (вофатит Р, или смола СБС, или эспатит К), и затем через колонку, наполненную смолой анионного обмена (смола МГ или смола ММ-2Н). В дальнейшем раствор в таком же порядке проходит через остальные колонки со скоростью 5—10 м/ч. Во всех опытах отношение высоты слоя смолы

к диаметру колонки равнялось 10—15. Фильтрованный раствор отбирался после двух и после четырех колонок.

Анализ готового продукта (лимонной, винной кислоты), полученного из растворов, прошедших через две колонки, показал, что в этих условиях можно получить продукт, соответствующий по ГОСТ'у пищевой кислоте или же реактивной, квалификации чистый. Продукт, полученный после фильтрации через четыре колонки со скоростью 10 м/ч, соответствует квалификации ч. д. а. или х. ч., а со скоростью 5 м/ч — более высокой чистоты.

Аналогичные результаты получены при очистке карбоновых кислот (уксусной, янтарной, муравьиной и многих других) по той же технологической схеме. Таким образом, 4-колонковая технологическая схема обеспечивает получение продуктов различной квалификации из технического продукта, как то: пищевая, реактивная (чистый, ч. д. а., х. ч.).

На основании опытов установлено, что по типовой технологической схеме можно производить тонкую очистку слабых электролитов, имеющих коэффициент диссоциации $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ и меньше.

Поступило
21 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Horada, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo, 41, 68 (1943).
- ² M. Bobtelsky and J. Jordan, Journ. Am. Chem. Soc., 67, 1824 (1945).
- ³ К. М. Салдадзе, Журн. хим. пром., № 5, 136 (1949). ⁴ А. З. Ламбин, Научно-агрономич. журн. (1929). ⁵ Б. П. Никольский и В. И. Парамонова, Усп. хим., 10, 1535 (1939). ⁶ Е. Н. Гапон, ЖОХ, 13, 638 (1943); ЖФХ, 15, 5, 665 (1941).
- ⁷ Е. А. Матерева, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим. наук, в. 7, № 79, 15 (1945).