



УДК 543.514:546.562

Равновесие обмена ионов на природном клиноптилолите Дзегви в бинарных системах

Беруашвили Ц. А., Хеладзе Т. А., Такаишвили Н. В.,
Думбадзе Н. П., Сидамонидзе Ш. И.

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, Грузия, Тбилиси

Аннотация

В работе исследована статика обмена ионов калия, магния, кальция в бинарных солевых системах на Na-форме клиноптилолита (Кл) месторождения Дзегви при температурах 20⁰С и 80⁰С. Показано, что увеличение температуры ведет к снижению селективности Na-Кл к иону K⁺ и, наоборот, к повышению селективности к двухзарядным ионам Mg²⁺ и Ca²⁺. Определены коэффициенты равновесия и оценены энтальпии реакций обмена ионов. Полученные результаты являются основой для развития методов безреагентного двухтемпературного разделения ионов металлов на клиноптилолите

Ключевые слова: клиноптилолит, равновесие, металлы, сорбция

The equilibrium of ion exchange for potassium, magnesium and calcium ions on Na-form of clinoptilolite (Cln) of Dzegvi deposit was studied in bath experiments in binary salt systems at 20⁰С and 80⁰С. It was shown, that selectivity to K⁺ decreases with temperature, while toward bi-charged cations the opposite influence of heating on Cln takes place, the selectivity of Na-Cln to Mg²⁺ and Ca²⁺ increases with temperature. Equilibrium coefficients were determined and enthalpies for ion exchange processes were estimated. The results obtained can be used as the basis for developing the reagent-less dual-temperature methods for separation of metal ions on the clinoptilolite.

Введение

Ионообменные свойства природного цеолита - клиноптилолита (Кл) изучались ранее в ряде работ [1-7]. Интерес к природным цеолитам связан с их относительно высокой обменной емкостью, селективностью к ионам щелочных и щелочноземельных металлов с большими кристаллохимическими радиусами, а также доступностью самих ионообменных материалов [1]. Особый интерес вызывает возможность извлечения ценных минеральных компонентов из природных гидроминеральных источников, в частности, из морской воды, с использованием клиноптилолита [2,3]. В работах Хамизова Р.Х. и сотрудников [3,4], а также в нашей работе [5] была продемонстрирована принципиальная возможность извлечения калия из морской воды без использования каких-либо вспомогательных химических реагентов, только за счет изменения температуры перерабатываемой морской воды. В связи с обнаружением такого эффекта, основанного на терморегулируемой селективности клиноптилолита к ионам металлов, потребовались корректные оценки

термодинамических параметров обмена на основании результатов опытов с модельными растворами и чистыми ионными формами природного сорбента. Иванов В.А. и соавторы [6] исследовали динамическим колоночным методом влияние температуры на обмен щелочных металлов на клиноптилолите месторождений Дзегви, Тедзами и Сокирница. В то же время, приведенные в литературе данные по влиянию температуры на обменную сорбцию магния и щелочноземельных металлов на клиноптилолите [3], недостаточны для физико-химического описания этих процессов. Целью данной работы являлось изучение статистики ионного обмена, в частности, влияния температуры на равновесие в бинарных системах: Na^+ - Ca^{2+} -Кл, Na^+ - K^+ -Кл, Na^+ - Mg^{2+} -Кл, а также оценка термодинамических параметров соответствующих ионообменных процессов на клиноптилолите месторождения Дзегви.

Эксперимент

В работе использовали природный гранулированный туф месторождения Дзегви (Грузия, Мцхетский район) с содержанием клиноптилолита 85% и с полной обменной емкостью Na-формы $\bar{c}_\Sigma = 1.91$ мг-экв/г. Гранулированный материал рассеивали на ситах и выделяли рабочую фракцию с размерами гранул 2.0-2.5 мм. С целью получения монокатионной формы цеолита (Na-Кл) образец (300г) обрабатывали в статических условиях 4 л 1N раствора NaCl при температуре 50°C и встряхивании в течение 3 часов. Затем раствор сливали и сорбент обрабатывали новой порцией 1N раствора NaCl в течение 3 часов при 25°C. Раствор снова заменяли и обработку продолжали до полного исчезновения K^+ в равновесном растворе. На последней стадии Кл отмывали 0,01N раствором NaCl (3л) и сушили в термостате при температуре 120 °C в течение 4 часов.

Эксперименты по ионному обмену проводили в статических условиях путем длительного встряхивания определенных навесок (по 1 г) подготовленных ионных форм воздушно-сухого цеолита с одинаковыми объемами (200 мл) водных растворов хлоридов металлов различной концентрации (не более $4.2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/л). Достижение равновесия контролировали по совпадению двух последних данных по содержанию катионов в растворе, полученных через промежутки времени в 2-3 ч. Количественный анализ равновесных растворов и определение содержания катионов металлов осуществляли методом пламенной фотометрии с использованием фотометра модели PFP7 (JENWAY).

Равновесные концентрации сорбируемых компонентов в фазе ионообменника для каждого из опытов рассчитывали по известной формуле:

$$\bar{c}_i = \frac{(c_{0,i} - c_i) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (1)$$

где: $c_{0,i}$ и c_i - исходная и равновесная концентрации i -компонента в растворе в мг-экв·л⁻¹, V - объем раствора в мл., m - масса клиноптилолита в граммах. Концентрацию ионов натрия в равновесных растворах c_{Na} определяли экспериментально, концентрацию в сорбенте (мг-экв/г) определяли из условия материального баланса: $\bar{c}_{Na} = \bar{c}_\Sigma - \bar{c}_i$.

Результаты и их обсуждение

На рис.1-3 представлены изотермы бинарного обмена $K^+ - Na^+$, $Ca^{2+} - Na^+$ $Mg^{2+} - Na^+$ при значениях температуры $20^{\circ}C$ и $80^{\circ}C$. Полученные результаты позволяют сделать следующие заключения:

- для всех исследованных систем изотермы сорбции компонентов практически линейны вплоть до соответствующих концентраций в фазе сорбента $\bar{c}_i = 1$ мг-экв/г (до эквивалентной доли сорбируемых ионов металлов в клиноптилолите $Y_i = \bar{c}_i / \bar{c}_{\Sigma} = 0.5$);

- температура существенно влияет на равновесие обмена ионов, при этом:

- сорбция ионов калия, при прочих равных условиях, уменьшается с повышением температуры;

- сорбция двухзарядных ионов: Ca^{2+} и Mg^{2+} , увеличивается с повышением температуры.

В таблице 1 представлены результаты расчетов равновесных параметров обмена ионов $Me^{z+} - Na^+$, проведенных с использованием полученных данных.

Коэффициенты селективности (однократного разделения) рассчитывали по формуле:

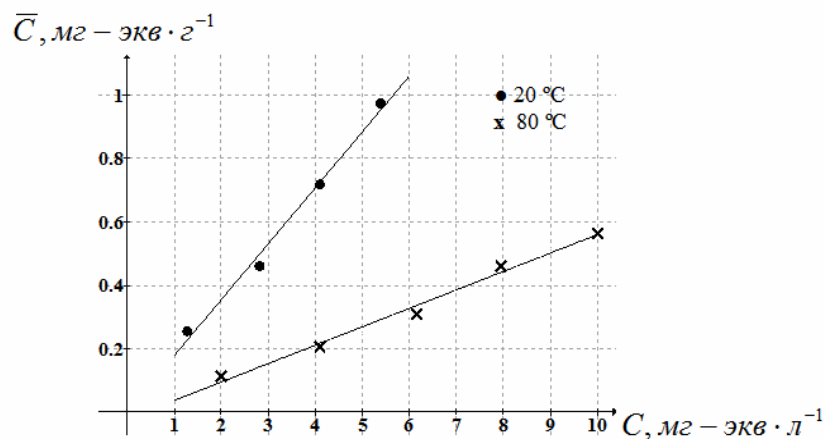


Рис. 1. Изотермы сорбции K^+ в системе $KCl - Na - KCl$

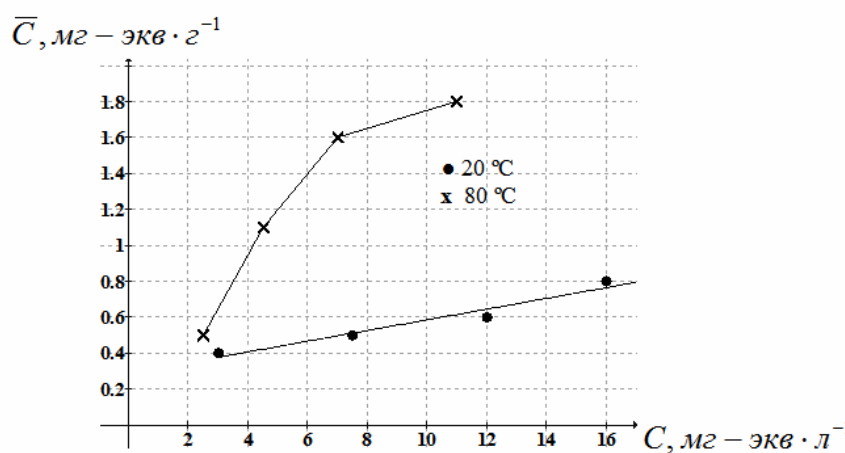


Рис. 2. Изотермы сорбции Ca^{2+} в системе $CaCl_2 - Na - KCl$

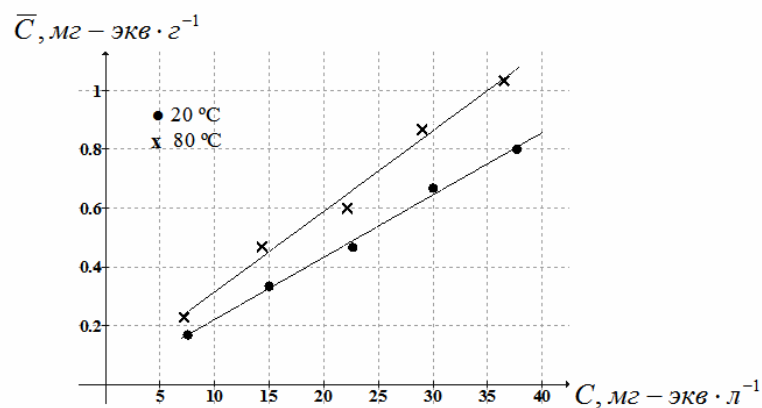


Рис. 3. Изотермы сорбции Mg^{2+} в системе $MgCl_2 - Na - Cl$

$$\alpha_{Na^+}^i = \frac{\bar{c}_i \cdot c_{Na^+}}{c_i \cdot \bar{c}_{Na^+}} = \frac{Y_i}{1 - Y_i} \frac{1 - X_i}{X_i} \quad (2)$$

где: X_i - эквивалентная доля i -компонента в равновесном растворе.

Очевидно, что коэффициент селективности представляет собой отношение соответствующих равновесных коэффициентов распределения: $\alpha_{Na}^i = \Gamma_i / \Gamma_{Na}$ (отношение коэффициентов Генри - в линейной области изотерм).

Коэффициенты равновесия ионного обмена рассчитывали по формуле:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{c_i} \right)^{z_i} \frac{c_{Na}}{\bar{c}_{Na}}, \quad (3)$$

Таблица 1. Равновесные параметры обмена ионов в линейной области изотерм

Катионы	$\Gamma_i = \bar{c}_i / c_i$ (мл/г)		α_{Na}^i		\tilde{K}_{Na}^i	
	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С	20 ⁰ С	80 ⁰ С
Na ⁺	34.4	33.9	-	-	-	-
K ⁺	172.9	58.5	5.03	1.73	5.03	1.73
Mg ²⁺	17.4	27.3	0.51	0.81	0.12	0.16
Ca ²⁺	33.8	152.9	0.98	4.51	0.17	0.37

Энтальпии ионообменных процессов, в предположении, что ΔH мало зависит от температуры, определяли с использованием соотношения Вант-Гоффа в интегральном виде

$$\ln \frac{\tilde{K}_{Na}^i(T_1)}{\tilde{K}_{Na}^i(T_2)} = -\frac{\Delta H_n}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

где: T - абсолютная температура в К, а \tilde{K}_{Na}^i - исправленные коэффициенты равновесия, определяемые соотношением:

$$\tilde{K}_{Na}^i = \left(\frac{\bar{c}_i}{a_i} \right)^{z_i} \frac{a_{Na}}{\bar{c}_{Na}} \quad (5)$$

где a_i и a_{Na} - активности i -го компонента и иона натрия в равновесных растворах.

Для разбавленных растворов, использованных в экспериментах, значения активностей компонентов считали близкими к значениям соответствующих концентраций, т.е. предполагали $\tilde{K}_{Na}^i \approx \tilde{K}_{Na}^i$.

Для существенной области заполнения клиноптилолита целевыми компонентами ($Y \leq 0.65$), в которой изотермы сорбции близки к линейным, а коэффициенты равновесия практически не меняются, допустимо предположение о равенстве дифференциальных и интегральных энтальпий. (7). В таблице 2 оценок термодинамических параметров.

Таблица 2. Изменения энтальпии в ионообменных процессах на клиноптилолите Дзегви

Процесс обмена	$K^+ \rightarrow Na^+$	$Ca^{2+} \rightarrow Na^+$	$Mg^{2+} \rightarrow Na^+$
ΔH (кДж/г-экв)	-15.37	11.20	4.14

Следует отметить, что процесс ионообменной сорбции K^+ имеет экзотермический характер (происходит с выделением тепла) и энтропийный вклад в сдвиг равновесия в сторону образования продукта является несущественным. Иной термодинамический характер имеют эндотермические процессы обмена разнозарядных ионов: $Ca^{2+}-Na^+$ и $Mg^{2+}-Na^+$. Самопроизвольный характер протекания таких процессов, по-видимому, определяется сильным вкладом энтропийного фактора (возрастанием конфигурационной энтропии в системе за счет громадного числа микросостояний в соответствующих смешанных ионных формах). Такие процессы были названы ранее «движимыми энтропией» сорбционными процессами [8].

Разное «направление» влияния температуры на сорбцию ионов калия и двухзарядных ионов может быть использовано для создания практических безреагентных ионообменных процессов разделения и концентрирования из смешанных природных растворов, в частности, морской воды.

Работа выполнена при поддержке Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ).

Список литературы

1. Толмачев А. М., Никашина В. А., Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1979. №1. С. 45-63.
2. Хамизов Р. Х., Бутенко Т. Ю., Броннов Л. В., Сковыра В.В., Новикова В. А. Исследование закономерностей сорбции ионов металлов из морской воды на клиноптилолите различных месторождений// Изв. АН СССР, Сер.хим. 1988. №11. С.2461-2465.
3. Khamizov R.Kh., Muraviev D.N., Warshavsky A. Recovery of valuable mineral components from seawater by ion-exchange and sorption methods//in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. J.A.Marinsky and Y.Marcus. 1995. N.-Y., V.12. P.93-148.
4. Хамизов Р.Х., Мелихов С.А., Новикова В.А., Сковыра В.В. Патент РФ 2006495.1994.
5. Бериашвили Ц.А., Хамизов Р. Х., Сидамонидзе Ш. И. «Технология получения нового вида калийсодержащего удобрения» U 802 Патент Грузии 06.01.2001г.

6.Ivanov V.A., Timofeevskaya V.D., Gavlina O.T., Gorshkov V.I. Dual-temperature reagent-less ion-exchange separations of alkali metal salts on zeolites// Micropor. Mesopor. Mater. 2003. V. 65. P.257-265.

7.Бутенко Т.Ю, Хамизов Р.Х., Бронов Л.В., Вебер М.Л. Сравнительное изучение ионообменных свойств природных цеолитов// Деп. ВИНТИ 7.02.89. N 811-B89, 1989.С.1-26.

8.Li Ping, SenGupta Arup K. Entropy-driven selective ion exchange for hydrophobic ionizable organic compounds/in Ion Exchange and Solvent Extraction/ed. A.SenGupta, Y.Marcus and J.A.Marinsky. 2004. N.-Y., V.16. P.85-118.