

ИОНООБМЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ С УЧАСТИЕМ ОДНОЗАРЯДНЫХ КАТИОНОВ НА САПОНИТЕ

В.Е. Поляков, Ю.И. Тарасевич

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Поступила 14.10.2011 г.

Изучена ионообменная сорбция катионов щелочных металлов на сапоните при постоянной и переменной ионной силе. Определен ряд селективности обменных центров сапонита по отношению к этим катионам. Показано, что обменные центры на поверхности сапонита энергетически неравноценны. С применением уравнения Ленгмюра выделены два типа резко отличающихся по энергии обменных центров, которые отнесены к конкретным участкам структуры сапонита.

Ключевые слова: ионный обмен, катионы щелочных металлов, коэффициенты избирательности, уравнение Ленгмюра, энергетические константы.

Введение. Первые исследования [1] показали, что сапонит является перспективным материалом для очистки природной воды от взвешенных веществ. Будучи природным катионообменником, сапонит может быть также полезен для удаления из воды катионов NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , оказывающих отрицательное влияние на здоровье человека. Однако какие-либо исследования по ионообменным равновесиям и избирательности сапонита к этим катионам в литературе отсутствуют.

В данной работе проведены прецизионные исследования по ионообменным равновесиям на сапоните с участием Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ .

Методика эксперимента. Для исследования использовали сапонит из наиболее перспективного [2, 3] Крупецкого месторождения Хмельницкой области (Украина). Образец предварительно освобождали от примесей и включений отмучиванием [4]. Минералогический состав сапонитовой породы устанавливали по результатам рентгено-дифрактометрического анализа порошков и ориентированных препаратов, полученных на дифрактометре Дрон-2.0 с фильтрованным CoK_α -излучением. Для сапонита характерны отражения 14,66; 7,19; 4,86 Å и особенно 1,535 Å [5].

При насыщении образца этиленгликолем на дифрактограмме появляется отражение 15,55 Å, принадлежащее сапонит-этиленгликолевому

комплексу. Обработка воздушно-сухого препарата глицерином приводит к появлению на дифрактограмме двух целочисленных рефлексов с отражениями 18,00; 9,01 и 14,34; 7,19 Å [2], т. е. сапонит является двухфазной системой с сегрегацией фаз на макроуровне [6, 7].

Двойная серия отражений 18,0 и 14,3 Å при насыщении сапонита глицерином была зафиксирована в работе [8], в которой появление двойной серии объясняется присутствием в структуре сапонита слоев с плотностью заряда, равной 0,45 и 0,5 – 0,6.

Приведенные в [2] дифрактограммы свидетельствуют о наличии в сапонитовой породе Крупецкого месторождения примесей. Отражение 10,03 Å на порошковой дифрактограмме относится к слюде. В ориентированном препарате сапонита и образцах, насыщенных этиленгликолем и глицерином, проявляется характерное для слюды отражение 3,32 – 3,30 Å. Отражения 5,65; 4,86; 3,65; 3,43; 3,07; 2,69 Å указывают на присутствие в сапонитовой породе примесей анальцима [9], а отражения 4,27 и 3,345 Å – небольшого количества кварца. Хлорит [5] обнаруживается по отражениям 7,21; 4,79 и 3,58 Å на дифрактограмме сапонитового образца, насыщенного этиленгликолем. При дегидратации интенсивность максимума (001) хлорита сильно увеличивается, и он становится заметным при 13,06 Å на дифрактограмме образца, подвергнутого термической обработке при 600°C.

Таким образом, в изученном образце сапонитовой породы в качестве примесей присутствуют анальцим (~10%), слюда (~7 – 8%), хлорит (4 – 5%) и кварц (~3%). Количество породообразующего минерала сапонита в образце составляет не менее 75%.

Состав обменного комплекса и суммарную емкость катионного обмена обогащенного крупецкого сапонита определяли следующим образом. Навески (5 г) отмученного образца несколько раз (не менее 7) параллельно обрабатывали 0,5 М растворами NH_4Cl и BaCl_2 . Равновесные растворы после каждой обработки отделяли от твердой фазы декантацией и собирали в мерную колбу на 500 см³. Твердую фазу отмывали от избытка электролита до отрицательной реакции на ион хлора и высушивали при 70°C. Раствор в мерной колбе доводили до 500 см³ и анализировали на содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра ААС-1N (Германия). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Состав и величина обменного комплекса сапонита, полученные вытеснением его природных обменных катионов раствором хлорида аммония, близки приведенным ранее в работах [2, 3]. В то же время при обработке сапонита раствором хлорида бария из образца вытесняется дополнительное количество катионов Mg^{2+} (см. табл. 1).

Таблица 1. Состав обменного комплекса сапонита (мг-экв/г воздушно-сухого образца), найденного вытеснением катионов из минерала 0,5 М растворами NH_4Cl и BaCl_2

Катион	NH_4Cl	BaCl_2
Na^+	0,05	0,04
K^+	0,04	0,03
Ca^{2+}	0,38	0,35
Mg^{2+}	0,26	0,39
Сумма	0,73	0,81

Выше отмечалось, что в структуре исследуемого сапонита имеются участки с различной плотностью слоевого заряда и, следовательно, с различной энергией связи обменных катионов с матрицей ионообменника. Большие прочно сорбируемые двухзарядные катионы Ba^{2+} , в отличие от катионов NH_4^+ , вытесняют природные катионы сапонита со всех участков поверхности. В результате аналитические данные табл. 1 фиксируют более высокую емкость обмена сапонита, полученную при использовании в качестве катиона-вытеснителя ионов Ba^{2+} .

Катионзамещенные формы сапонита получали из природного образца многократной обработкой его водных дисперсий растворами хлоридов щелочных металлов и аммония по методике, изложенной в [4]. После отмывки препаратов от избытка электролитов и высушивания были определены величины сорбции исследуемых катионов. Для Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ они оказались равными 0,68 – 0,70 мг-экв/г воздушно-сухого образца. Сорбция Rb^+ и Cs^+ на сапоните была заметно выше и составляла порядка 0,8 мг-экв/г воздушно-сухого образца. Таким образом, катионы с большой атомной массой ("тяжелые" катионы щелочных металлов, $A_{\text{Cs}^+} = 133$, $A_{\text{Rb}^+} = 86$) сорбировались не только на структурных позициях минерала, соответствующих повышенной плотности его слоевого заряда, но и на обычных ионообменных центрах сапонита.

Ионообменные равновесия с участием исследуемых катионов изучали при поддержании постоянной ионной силы ($\mu = 0.03$) и различном соотношении обменивающихся катионов (6 вариантов). Вытесняемым катионом являлся катион Na^+ , отношение Т:Ж = 1: 100. При обмене $\text{Li}^+ - \text{Na}^+$ изучали как прямую $\text{Li}^+ - \text{Na}$ -сапонит (далее сап), так и обратную $\text{Na}^+ - \text{Li}$ -сап реакции.

Анализ равновесных растворов на содержание катионов-вытеснителей проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре СФПА-4. Концентрацию ионов аммония определяли на фотоколориметре КФК-2МП с использованием реактива Несслера. Равновесные концентрации ионов цезия получали радиометрическим методом с использованием изотопа ^{137}Cs . Удельные активности растворов при начальном и конечном состоянии системы определяли с помощью счетчика Гейгера-Мюллера типа Т-25БФЛ при одинаковых геометрических условиях счета и с введением всех необходимых поправок [10]. В качестве пересчетного устройства использовали радиометр ПП-16.

Результаты и их обсуждение. Реакцию ионного обмена можно записать в виде уравнения $\text{Na-сап} + \text{Me}^+ \leftrightarrow \text{Me-сап} + \text{Na}^+$. Коэффициент

селективности (равновесия) равен $K_c = \frac{[\overline{\text{Me}^+}][\text{Na}^+]}{[\text{Me}^+][\overline{\text{Na}^+}]}$, где $[\overline{\text{Me}^+}]$ и $[\text{Me}^+]$ –

концентрации катионов соответственно в твердой фазе и растворе.

По полученным аналитическим результатам были построены изотермы обмена в виде традиционных квадратных диаграмм [11, 12] со шкалой эквивалентных долей для фазы ионообменника $\overline{N}_{\text{Me}^+}$ и фазы раствора N_{Me^+} (рис. 1, 2), а также рассчитаны коэффициенты селективности (равновесия) щелочных катионов при различных степенях обмена θ и ионов Na^+ в сапоните на сорбируемые катионы (табл. 2).

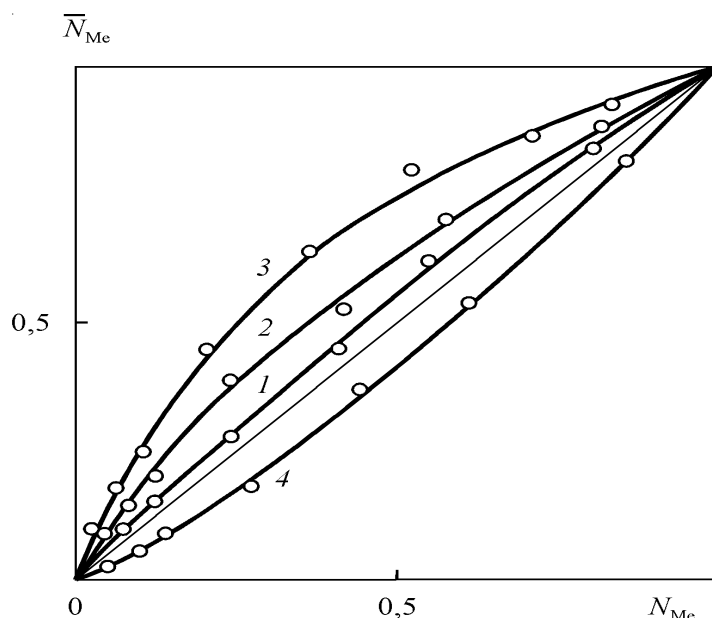


Рис. 1. Изотермы ионообменной сорбции катионов Li^+ (1), NH_4^+ (2), K^+ (3) на Na -сапоните и Na^+ на Li -сапоните (4).

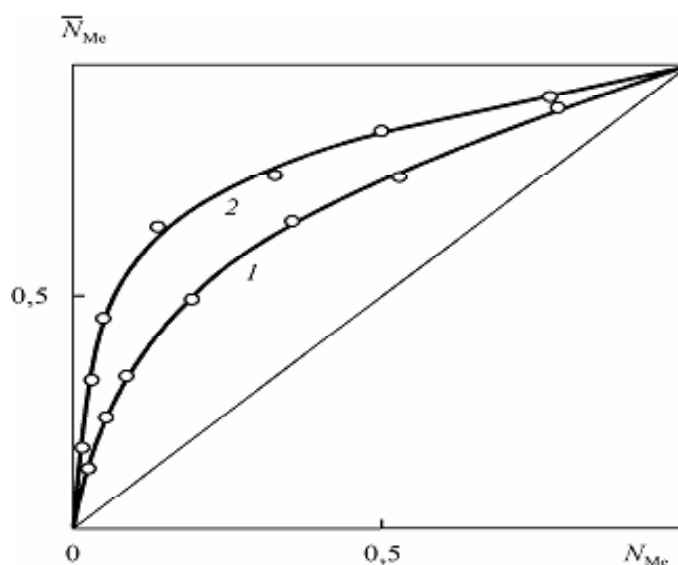


Рис. 2. Изотермы ионообменной сорбции катионов Rb^+ (1) и Cs^+ (2) на *Na*-сапоните.

Представленные на рис. 1, 2 и в табл. 2 данные свидетельствуют о наличии в структуре сапонита нескольких типов обменных центров. На это, в частности, указывает асимметричность относительно диагонали квадрата изотерм ионного обмена, особенно выраженная для систем обмена: Cs^+ – *Na*-сап и Rb^+ – *Na*-сап (см. рис. 2). Коэффициенты равновесия также существенно уменьшаются при увеличении θ (см. табл. 2), что связано с разной энергетикой обменных центров минерала.

Таблица 2. Коэффициенты селективности (K_c) обмена ионов Na^+ сапонита на другие катионы щелочных металлов

Сорбируемый катион	Степень обмена	K_c
Li^+	0,04 – 0,84	1,3
NH_4^+	0,08 – 0,88	2,3 – 1,6
K^+	0,11 – 0,72	4,3 – 2,6
Rb^+	0,14 – 0,70	7,6 – 2,0
Cs^+	0,18 – 0,83	26,8 – 4,5

Какова же природа обменных центров сапонита? Это, прежде всего, обменные центры, обусловленные нестехиометрическим изоморфизмом в тетраэдрических позициях структуры $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$. Причем в тет-

раздрической сетке минерала обнаружены участки с различной плотностью слоевого заряда [2, 8]. Нестехиометрический изоморфизм $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ характерен и для октаэдрической сетки структуры сапонита (структурная формула минерала, приведена в [2]). Наконец, следует учитывать и наличие в структуре сапонита разорванных связей SiO на боковых гранях слоистых частиц минерала, обладающего повышенной по сравнению с монтмориллонитом ($S_{BH} \sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$) и особенно вермикулитом ($S_{BH} \sim 5 - 7 \text{ м}^2/\text{г}$) внешней поверхностью $S_{BH} \sim 72 \text{ м}^2/\text{г}$. Последняя была нами специально определена по данным адсорбции гексана.

Таким образом, изложенные выше структурные представления о физико-химии ионообменных центров сапонита заставляют учитывать четыре типа обменных центров на поверхности частиц этого минерала. Нельзя также исключить влияние обменных центров, обусловленных примесными минералами, сосуществующими совместно с сапонитом. Это, прежде всего, относится к высокодисперсному аморфизованному гематиту, прочно адгезированному на частицах сапонита.

Отрицательно заряженная поверхность гематита характеризуется иным лиотропным рядом по сравнению с поверхностью глин. Согласно данным [13] гематит более избирательно сорбирует ионы Li^+ , но не Rb^+ .

Данные табл. 2 позволяют установить для сапонита следующий ряд селективности: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Li^+ > Na^+$, из которого следует, что сапонит более селективен к катиону Li^+ , а не к Na^+ . Для каолинита и монтмориллонита наблюдается обычная для сильнокислотных ионообменников картина: сорбенты более селективны к катионам Na^+ , а не к Li^+ [14, 15].

Чтобы удостовериться в правильности полученных экспериментальных данных, кроме прямой, была изучена и обратная ионообменная реакция $Li\text{-сап} - Na^+$ (см. рис.1, кривая 4). Сравнение прямой и обратной изотерм показывает, что системы обмена с участием катионов Li^+ и Na^+ обратимы, и обмен этих ионов происходит в эквивалентных количествах. Коэффициент селективности (K_c) для обмена $Na^+ - Li\text{-сап}$ составляет 0,76. Отношение коэффициентов селективности прямой и обратной системы равно 1,7.

Причины такого "аномального" для слоистых силикатов поведения обсуждаемой системы, кроме уже указанной выше селективности примесного гематита, могут быть связаны с повышенной ролью "разорванных" связей на боковых гранях и ребрах кристаллов сапонита, для которых, как известно [16], наблюдается обращенный ряд избирательности $Li^+ > Na^+ > Rb^+ > Cs^+$. Объяснение причин такого обращения было дано в [16].

В нашей работе выполнен ряд экспериментов по изучению ионного обмена при переменной ионной силе. Результаты некоторых из них представлены на рис. 3. Изотермы имеют ленгмюровскую форму и стремятся к насыщению до $a_\infty = 0,7 \text{ мг-экв/г}$ при $C_p = 90 \text{ мг-экв/дм}^3$.

В координатах линейного уравнения Ленгмюра [17, 18] изотермы представлены двумя пересекающимися прямыми (рис. 4) с предельными величинами адсорбции $a_{m(1)}$, $a_{m(2)}$ и энергетическими параметрами ϵ (табл. 3).

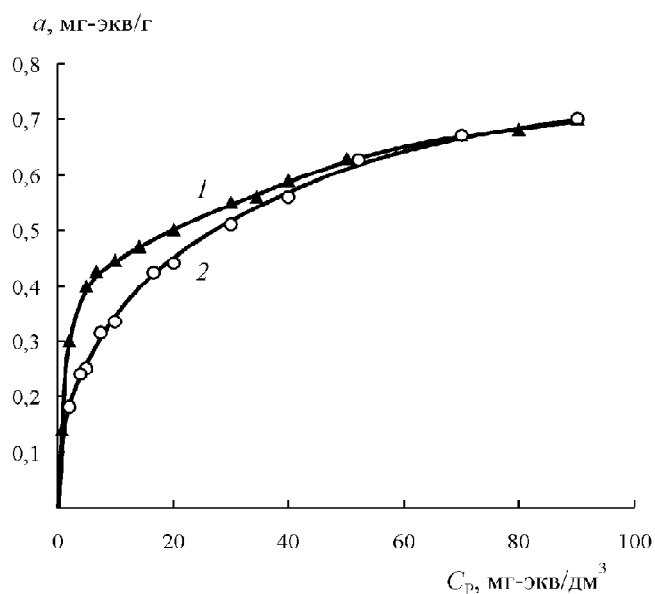


Рис. 3. Изотермы ионообменной сорбции катионов NH_4^+ на Na (1)- и Li-сапоните (2), измеренные при переменной ионной силе.

Таблица 3. Параметры линеаризованной формы уравнения Ленгмюра

Ионообменная система	$a_{m(1)}$	$a_{m(1)} + a_{m(2)}$	$a_{m(2)}$	ϵ_1	ϵ_2
	мг-экв/г			дм ³ /мг-экв	
Na-сап – NH_4^+	0,55	0,80	0,25	0,45	0,08
Li-сап – NH_4^+	0,49	0,87	0,38	0,29	0,07

Приведенные на рис. 4 и в табл. 3 данные указывают на наличие в структуре сапонита двух типов активных центров с максимальными величинами ионообменной сорбции ($a_{m(1)} \sim 0,5$ и $a_{m(2)} \sim 0,3$ мг-экв/г) и существенно различающимися энергетическими константами ($\epsilon_1 \sim 0,37$, $\epsilon_2 \sim 0,07$ дм³/мг-экв). Эти данные позволяют связать более высокоэнергетический тип обменных центров с нестехиометрическим изоморфизмом в тетраэдрических сетках, а менее энергетический – в октаэдрических сетках структуры минерала.

Отметим, что в первоначальном варианте [17] теория Ленгмюра исходила из положения, что на поверхности сорбента существуют энергетически равноценные центры сорбции и на каждом центре сорбируется

только по одной молекуле или одному иону. Однако поверхность практически всех сорбентов и многих ионообменников энергетически неоднородна. Применение уравнения Ленгмюра к таким системам дает спрямленные участки с изломами (см. рис. 4). Эти участки соответствуют сорбции на энергетически неодинаковых центрах.

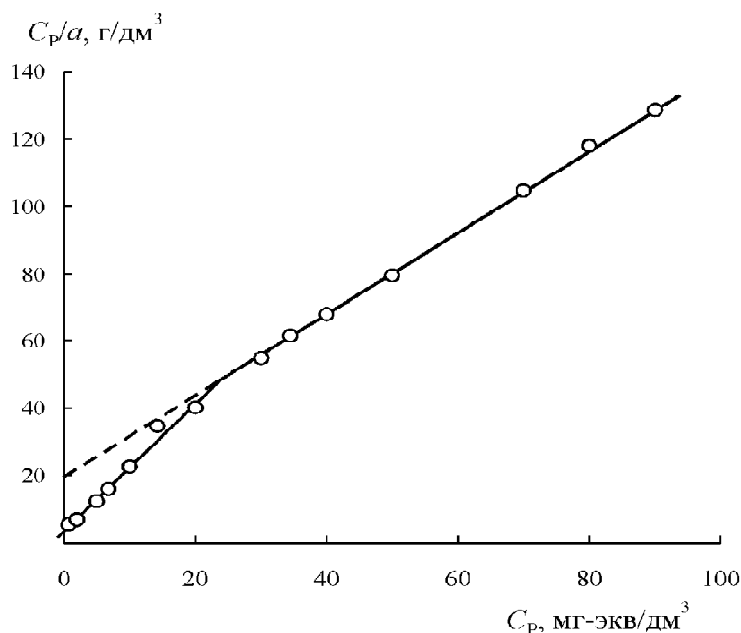


Рис. 4. Изотерма ионообменной сорбции катионов NH_4^+ на Na-сапоните в координатах линейризованной формы уравнения Ленгмюра.

В более поздней публикации [19] Ленгмюр дал общее аналитическое выражение для описания адсорбции на энергетически неоднородной поверхности, однако без конкретного решения.

Последующие исследователи [20 – 22] привели примеры ступенчатых изотерм в координатах линейного уравнения Ленгмюра и просто продублировали общее ленгмюровское выражение для их описания. Лишь в нашей недавно опубликованной работе [23] сделана первая попытка описать ступенчатую изотерму с двумя типами обменных центров в рамках расширенного уравнения Ленгмюра. Полученные результаты позволяют утверждать, что для случая адсорбции или ионного обмена с резко различной энергетикой активных центров в первом приближении можно пользоваться классическим уравнением Ленгмюра. Анализ энергетических констант показывает, что центры первого типа более чем в пять раз активнее центров второго типа, т.е. параметры ионного обмена, пред-

ставленные в табл. 3 и рассчитанные по классическому уравнению Ленгмюра, правильно передают количество и активность двух центров ионного обмена.

Выводы. Таким образом, сапонит, обладая повышенной избирательностью к ионам аммония и особенно цезия, может использоваться в процессах очистки воды не только как хороший адагулянт для удаления дисперсных примесей, но и как эффективный ионообменник для очистки воды от опасных для человека ионов аммония и цезия.

Резюме. При постійній і змінній іонній силі вивчено іонообмінну сорбцію катіонів лужних металів на сапоніті. Визначено ряд селективності обмінних центрів сапоніту по відношенню до цих катіонів. Показано, що обмінні центри на поверхні сапоніту є енергетично нерівноцінними. Із застосуванням рівняння Ленгмюра виділено два типи обмінних центрів, що різко відрізняються за енергією. Ці центри співвіднесені з конкретними ділянками структури сапоніту.

V.E. Polyakov, Yu.I. Tarasevich

ION EXCHANGE EQUILIBRIA INVOLVING UNCHARGED CATIONS ON SAPONITE

Summary

The ion exchange sorption of alkali metals on saponite is studied at constant and variable ionic force. The selectivity series of the saponite exchange centres with respect to these cations is determined. It is shown that the exchange centres at the saponite surface are energetically non-equivalent. Using the Langmuir equation, two types of exchange centres are distinguished, which differ sharply with respect to their energy. These centres are identified relatively to certain sections of the saponite structure.

Список литературы

- [1] Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А. // Химия и технология воды. – 1990. – **12**, № 9. – С.819 – 821.
- [2] Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грищук В.Е. // Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, № 2. – С.95 – 99.
- [3] Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Иванова З.Г., Трифонова М.Ю. // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, № 4. – С.381 – 391.
- [4] Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук.думка, 1975. – 352 с.

- [5] *Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов* / Под ред. Г. Брауна. – М.: Мир, 1965. – 599 с.
- [6] *Тарасевич Ю.И.* // Укр. хим. журн. – 2009. – **75**, № 9. – С.1 – 12.
- [7] *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. – Киев: Наук.думка, 2011. – 390 с.
- [8] *Suquet H.* These de doctorat d'etat es sciences physiques. – Paris: Univ. P.et M.Curie, 1978. – 281 p.
- [9] *Mineralogy and geology of natural zeolites* /Ed. by F.F.Mumpton. – Brockport; New York: Int. Com. natural zeolites. – 1993. – 201 p.
- [10] *Заборенко К.Б., Иофа Б.З., Лукьянов В.Б., Богатырев Т.О.* Метод радиоактивных индикаторов в химии. – М.: Высш.шк., 1964. – 372 с.
- [11] *Амфлетт Ч.* Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
- [12] *Rabalan R.T., Bertetti F.P.* // Natural zeolites: Occurrence, Properties, Applications / Ed. D.L. Bish, D.W. Ming. – Washington: Miner.Soc.Amer., 2001. – P. 452 – 518.
- [13] *Ликлема Я.* // Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел /Под ред. Г. Парфита и К.Рочестера. – М.: Мир, 1986. – С.261 – 288.
- [14] *Gast R.G.* // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1972. – **36**, N 1. – P.14 – 19.
- [15] *Lewis R.J., Thomas H.C.* // J. Phys. Chem. – 1963. – **67**, N 9. – P.1781 – 1783.
- [16] *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 247 с.
- [17] *Langmuir I.* // J.Amer. Chem. Soc. – 1916. – **38**, N 11. – P.2221 – 2295.
- [18] *Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В. и др.* Курс физической химии. – В 2-х т. – М.: Госхимиздат, 1963. – Т.1. – 624 с.
- [19] *Langmuir I.* // J.Amer. Chem. Soc. – 1918. – **40**, N 9. – P.1361 – 1403.
- [20] *Брунауэр С.* Адсорбция газов и паров. – М.: Изд-во иностр.лит., 1948. – 784 с.
- [21] *Жуков И.И.* Коллоидная химия. Суспензоиды. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1949. –Т.1.– 324 с.
- [22] *Карнаухов А.П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 469 с.
- [23] *Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Поляков В.Е.* // Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, № 7. – С.15 – 20.