

УДК 541.181:628.515

Ю.А.Дмитренко, А.В.Мамченко

СОПОСТАВЛЕНИЕ СОРБЦИИ САПОНИТОМ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ И ДЕСОРБЦИИ ОБМЕННЫХ И СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИХ КАТИОНОВ

Исследована зависимость десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} из сапонита Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина) от количества прореагировавшей соляной кислоты при различных солевых фонах в равновесном растворе, варьируемых добавлением хлорида натрия. Определена удельная обменная емкость сапонита по OH^- -группам.

ВВЕДЕНИЕ. В работе [1] получены кривые потенциометрического титрования соляной кислотой природной руды Варваровского месторождения, включающей сапонит. Одновременно определены величины десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} и Al^{3+} из минерала.

Цель данной работы — сопоставление зависимости количества десорбированных катионов и прореагировавшей соляной кислоты для количественного описания изменений химического состава минерала.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Расчеты суммарного количества вытесненных из руды катионов $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ выполнены на основании данных, полученных в работе [1] по соотношению:

$$E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}} = \frac{V}{m} \sum C_i, \quad (1)$$

где m — навеска руды в каждом опыте, кг; V — объем равновесного раствора, м^3 ; C_i — концентрация катионов i -го вида в равновесном растворе, $\text{моль}/\text{м}^3$ в эквивалентах вещества (далее по тексту — экв. в-ва).

Методики проведения эксперимента и определения концентраций компонентов в растворе описаны в работе [1].

На рис. 1 представлено сопоставление величин $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ в зависимости от количества прореагировавшей с сапонитом соляной кислоты E_{HCl} при отсутствии солевого фона во внешнем растворе. Видно, что экспериментальные данные подчиняются линейной зависимости, причем продолжение кривой 1 пересекает ось ординат в области отрицательных значений $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$. Это указывает на то, что часть соляной кислоты реагирует с рудой сапонита без вытеснения в

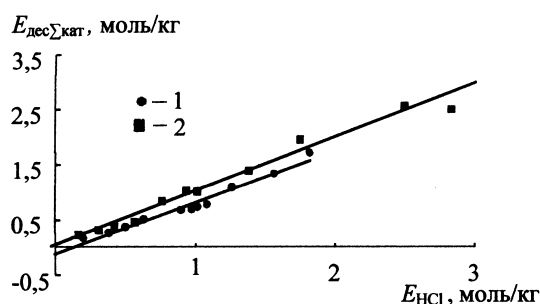


Рис. 1. Зависимости десорбции из сапонита суммарного количества катионов $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} при солевом фоне хлорида натрия, $\text{моль}/\text{м}^3$: 0 (1), 10 (2).

раствор катионов. Такое явление может быть обусловлено только реакцией соляной кислоты с анионообменными группами сапонита, находящимися в основной OH^- -форме.

Предполагая, что вытеснение в раствор катионов и нейтрализация OH^- -групп руды соляной кислотой протекают стехиометрически, из уравнения материального баланса в системе можно записать:

$$E_{\text{HCl}} = E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}} + E_{\text{OH}^-}, \quad (2)$$

где E_{OH^-} — удельная обменная емкость сапонита по OH^- -группам, $\text{моль}/\text{кг}$ в экв. в-ва.

Если анионообменные OH^- -группы руды сапонита нейтрализуются в первую очередь (до начала вытеснения из руды катионов), зависимость $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$ от E_{HCl} должна быть линейной и отсекается на оси ординат отрезок, численно равный значению E_{OH^-} . Кроме того, при справедливости указанных выше соображений тангенс угла наклона кривой должен быть равен единице.

Статистический анализ зависимостей $E_{\text{дес}\Sigma\text{кат}}$

Т а б л и ц а 1

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{HCl}}$, по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³	
	0	10
a	0.93	0.95
S_a	0.06	0.05
b	-0.12	0.05
S_b	0.06	0.07
S_y	0.09	0.14
r^2	0.97	0.98
F	284.38	377.75
df	9	9
$F_{\text{к}}$	5.117	5.117

П р и м е ч а н и я. a и b — подгоночные коэффициенты, вычисленные по методу наименьших квадратов; S_a — стандартная ошибка для оценки a , S_b — для оценки b , S_y — стандартная ошибка для оценки y ; r^2 — коэффициент детерминированности; F — критерий Фишера; df — степени свободы; $F_{\text{к}}$ — критическое значение.

от E_{HCl} показывает, что экспериментальные данные действительно адекватно аппроксимируются линейной зависимостью $y = ax + b$, где $y = E_{\text{дес.кат}}$; $x = E_{\text{HCl}}$ (табл. 1).

Все экспериментальные данные ложатся на единую кривую 1 с большим коэффициентом корреляции r^2 (рис. 1). Значение критерия Фишера (F) заметно превышает критическую величину ($F_{\text{к}}$), что свидетельствует об адекватности регрессионной модели. Тангенс угла наклона в пределах погрешности эксперимента равен единице, что соответствует уравнению (2). Продолжение кривой (рис. 1) отсекает на оси ординат отрезок с отрицательным значением, что позволяет определить величину анионообменной емкости OH^- -групп сапонита. Эта величина относительно невелика и равна 0.12 моль/кг руды сапонита. Таким образом, использование уравнения (2) позволяет определить величину E_{OH^-} .

При наличии фонового электролита в растворе, в качестве которого использовали хлорид натрия, может происходить два процесса пере-

вода OH^- -групп руды сапонита в солевую форму. В первом процессе, как и в случае проведения экспериментов без применения фонового электролита, OH^- -группы могут превращаться в солевую форму путем их нейтрализации соляной кислотой, во втором — если анионообменные группы в OH^- -форме достаточно хорошо диссоциированы, их перевод в солевую форму может осуществляться Cl^- -ионами хлорида натрия без участия кислоты. В связи с этим исследование зависимости $E_{\text{дес.кат}}$ от E_{HCl} в присутствии солевого фона (хлорида натрия) позволяет судить о кислотно-основных свойствах OH^- -групп сапонита. Однако десорбция катионов натрия из сапонита вследствие их малого содержания в обменном комплексе минерала невелика (рис. 2). Как следует из рисунка, десорбция катионов натрия не зависит от количества поглощенной

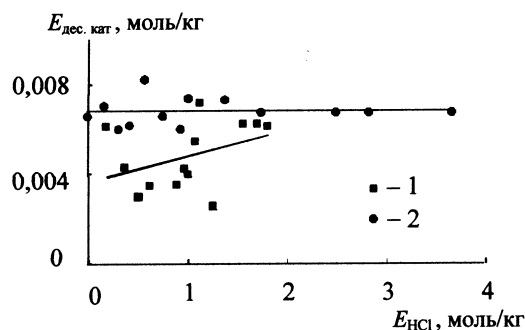


Рис. 2. Зависимости десорбции из сапонита катионов Na^+ от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} без добавления фонового электролита (1) и катионов K^+ в присутствии солевого фона — хлорида натрия 10 моль/м³ (2).

сапонитом соляной кислоты (этот катион десорбируется соляной кислотой из обменного комплекса очень легко).

При статистической обработке экспериментальных данных по линейному уравнению выявлено (табл. 2), что тангенс угла наклона кривой 1 ($E_{\text{дес.кат}}$ от E_{HCl}) (рис. 2) в пределах ошибки определения близок к нулю, а полная обменная емкость руды сапонита по этому катиону составляет 0.004 ± 0.001 моль/кг. Таким образом, даже в области малых значений E_{HCl} величина $E_{\text{дес.кат}}$ пренебрежимо мала по сравнению с десорбцией катионов жесткости $E_{\text{дес.ж}}$ ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) (рис. 3). Поэтому вытеснение ионов натрия из руды сапонита соляной кислотой не может су-

Т а б л и ц а 2

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{НСл}}$, по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³			
	0 ($E_{\text{дес. Na}^+}$)	10 ($E_{\text{дес. K}^+}$)	10 ($E_{\text{дес. Fe}^{n+}}$)	10 ($E_{\text{дес. Al}^{3+}}$)
a	0.001	0.00002	0.3	0.27
S_a	0.001	0.0002	0.02	0.015
b	0.004	0.007	-0.3	-0.11
S_b	0.001	0.0003	0.05	0.03
S_y	0.001	0.001	0.05	0.05
r^2	0.082	0.001	0.98	0.97
F	0.805	0.011	196.69	312.3
df	9	11	5	8
F_k	5.117	4.844	6.608	5.318

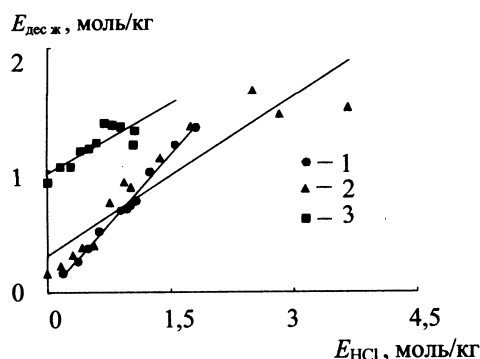


Рис. 3. Зависимости десорбции сапонита катионов жесткости ($\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$) от количества прореагировавшей кислоты $E_{\text{НСл}}$ в присутствии солевого фона — хлорида натрия, моль/м³: 0 (1), 10 (2), 100 (3).

ущественно сказаться на значении $E_{\text{дес.Скат}}$ и концентрации хлорида натрия как солевого фона.

На рис. 1 представлена зависимость $E_{\text{дес.Скат}}$ от $E_{\text{НСл}}$ в присутствии солевого фона — хлорида натрия (10 моль/м³). Как и в системах, где фоновый электролит отсутствует, указанная зависимость линейна, причем тангенс угла наклона кривой 2 близок к единице. Разброс экспериментальных данных относительно аппроксимирующей кривой невелик, о чем свидетельствуют величины r^2 , F , S_y (табл. 1). Отрезок, отсекаемый

кривой 2 на оси ординат, в отличие от кривой 1, полученной без добавок солевого фона (хлорид натрия), положителен. Его значение составляет 0.05 моль/кг. Хотя ошибка определения этого параметра достаточно велика (табл. 1), полученный результат позволяет заключить, что наличие катионов натрия в растворе с концентрацией не более 10 моль/м³ (характерно для питьевых вод) не приводит к дополнительной десорбции катионов жесткости, которая происходит за счет изменения рН (кислотности) равновесного раствора.

На рис. 3 представлена зависимость $E_{\text{дес.ж}}$ от $E_{\text{НСл}}$ в присутствии солевого фона — хлорида натрия (100 моль/м³). Как и в предыдущих случаях, получена линейная зависимость (кривая 3), однако тангенс ее угла наклона значительно меньше единицы. Ее продолжение отсекает на оси ординат положительное значение, превышающее аналогичную величину для солевого фона 10 моль/м³. Ошибка в определении этого параметра сравнительно невелика и позволяет утверждать, что присутствующий в растворе индифферентный электролит не только нейтрализует анионообменные группы руды сапонита, но и вытесняет из материала двухзарядные катионы. Это подтверждает и существенное отклонение значения тангенса угла наклона кривой 3 в присут-

Т а б л и ц а 3

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.ж}}$ от $x = E_{\text{НСл}}$, по методу наименьших квадратов, исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	Значения параметров при концентрациях фонового электролита NaCl, моль/м ³		
	0	10	100
a	0.751	0.432	0.38
S_a	0.024	0.055	0.08
b	-0.013	0.302	0.97
S_b	0.025	0.092	0.05
S_y	0.037	0.216	0.09
r^2	0.991	0.848	0.71
F	987.544	61.459	19
df	9	11	9
F_k	5.117	4.844	5.117

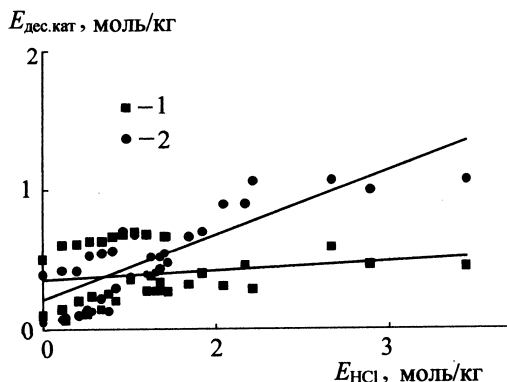


Рис. 4. Зависимости десорбции из сапонита катионов Ca^{2+} (1) и Mg^{2+} (2) от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} (кривые обобщены для всех солевых фонов).

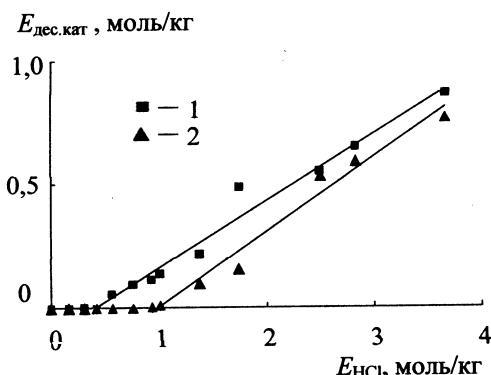


Рис. 5. Зависимости десорбции из сапонита катионов Fe^{n+} (1) и Al^{3+} (2) от количества прореагировавшей кислоты E_{HCl} в присутствии солевого фона — хлорида натрия 10 моль/м³.

Т а б л и ц а 4

Результаты статистической обработки экспериментальных данных, построенных в координатах $y = E_{\text{дес.кат}}$ от $x = E_{\text{HCl}}$ по методу наименьших квадратов исходя из линейного уравнения $y = ax + b$

Параметры статистической обработки эксперимента	$E_{\text{дес Ca}^{2+}}$	$E_{\text{дес Mg}^{2+}}$
a	0.042	0.308
S_a	0.042	0.036
b	0.358	0.217
S_b	0.062	0.044
S_y	0.198	0.168
r^2	0.029	0.688
F	0.978	72.88
df	33	33
F_{κ}	4.139	4.139

ствии солевого фона — хлорида натрия (100 моль/м³) от единицы (табл. 3). Следовательно, заметное увеличение солевого фона внешнего раствора приводит как к нейтрализации основных групп сапонита, так и к увеличению загрязнения равновесного раствора десорбирующимися катионами жесткости.

Ответ на вопрос, какими из катионов жесткости преимущественно загрязняется обрабатываемая вода, содержит рис. 4, на котором представлены данные о десорбции катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в зависимости от количества поглощен-

ной кислоты E_{HCl} . Видно, что тангенс угла наклона кривой 1 зависимости $E_{\text{кат Ca}^{2+}}$ от E_{HCl} меньше, чем тангенс угла наклона для кривой 2 зависимости $E_{\text{кат Mg}^{2+}}$ от E_{HCl} (табл. 4). Это подтверждает, что десорбция Ca^{2+} соляной кислотой происходит легче, чем Mg^{2+} . Причем катионы Ca^{2+} занимают обменные позиции, а катионы Mg^{2+} входят как в обменный комплекс, так и в структуру минерала, и за счет этого прочнее связаны с сапонитом [2–7].

На рис. 5 приведены зависимости $E_{\text{дес.кат}}$ от E_{HCl} для катионов Fe^{n+} и Al^{3+} , из которых следует, что существенная десорбция этих катионов происходит после полной десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} из руды сапонита (рис. 2, 4). Таким образом, загрязнение питьевой воды этими наиболее опасными для здоровья человека катионами при правильном применении сапонита для очистки питьевой воды исключено, поскольку ранее будут достигнуты предельно допустимые значения концентраций ионов жесткости. С другой стороны, такое обстоятельство значительно упрощает аналитический контроль процесса, поскольку необходим только контроль качества воды в отношении ионов жесткости.

ВЫВОДЫ. Полученные результаты в комплексе с изложенными в работе [1] позволяют проводить количественные расчеты в отношении загрязнения воды выделенными из сапонита катионами, поскольку дают возможность определить, сколько катионов при данных условиях (рН воды, содержание солей) может поступить в воду из единицы массы сорбента.

РЕЗЮМЕ. Досліджено залежності десорбції катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} із сапоніту Варварівського родовища (Хмельницька область, Україна) в залежності від кількості прореагованої соляної кислоти при різних сольових фонах у рівноважному розчині, що варіювалися додаванням хлориду натрію. Отримано дані стосовно питомої обмінної ємності сапоніту по OH^- -групам.

SUMMARY. Dependence Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} cations desorption from saponite (Ukraine, Varvarovsky deposit of the Khmelnytsk region) of hydrochloric acid amount with different salt content by adding sodium chloride in equilibrium solution was investigated. Saponite specific exchange capacity of OH^- groups was determined.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dmitrenko Y.A., Mamchenko A.V.* // J. Water Chem. Technol. -2013. -**35**, № 1. -Р. 29—42.
2. *Polyakov V.E., Tarasevich Yu.I.* // Ibid. -2012. -**34**, № 1. -Р. 11—16.
3. *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицьок В.Е.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 2. -С. 95—99.
4. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
5. *Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Ivanova Z.G., Trifonova M.Y.* // J. Water Chem. Technol. -2011. -**33**, № 4. -С. 224—229.
6. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. -Киев: Наук. думка, 1975.
7. *Тарасевич Ю.И.* Поверхностные явления на дисперсных материалах. -Киев: Наук. думка, 2011.

Поступила 22.04.2013