

УДК 344.726:703.22

Ю.А. Дмитренко, А.В. Мамченко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ С ПРИРОДНЫМ САПОНИТОМ

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского Национальной академии наук Украины
бульв. Академика Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина, E-mail: Antonec2008@ukr.net*

Исследована сорбция гидроксида натрия сапонитом Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина) в присутствии разных солевых фонов в растворе, варьируемых добавлением хлорида натрия. Получены сведения о десорбции катионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} из сапонита при различной щелочности равновесного раствора.

Ключевые слова: сорбция, гидроксид натрия, сапонит, фторид-ионы

ВВЕДЕНИЕ

В [1] установлено, что сапонит может применяться для эффективной очистки воды от фторид-ионов. Сорбция фторидов сапонитом существенно зависит от рН внешнего раствора и в меньшей степени – от его солесодержания. С понижением значений рН равновесного раствора сорбция фторид-ионов повышается, а с повышением – уменьшается, причем эта величина в зависимости от рН изменяется на несколько порядков. Такой эффект может быть положен в основу способа очистки воды от фторид-ионов, поэтому было определено [2], какое количество кислоты необходимо затратить для достижения заданного значения рН равновесного раствора, обеспечивающего эффективную сорбцию фторид-ионов и гарантирующего отсутствие разрушения основного каркаса сорбента. Также авторами [2] получены сведения о десорбции K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} из сапонита при различной кислотности равновесного раствора. Установлено, что при рН равновесного раствора > 3.4 его существенного загрязнения десорбирующимися из материала катионами не происходит.

Снижение сорбции фторид-ионов с повышением значений рН можно использовать для регенерации сапонита. Известные химические формулы сапонита [3–5] свидетельствуют о том, что его обработка щелочным реагентом с высокими значениями рН может привести к десорбции катионов, находящихся как в обменном комплексе руды, так и входящих в основной каркас сорбента в

случае его разрушения. Для этого необходимо установить, как зависит сорбция щелочного реагента от рН внешнего раствора и каковы пределы значений рН, гарантирующие отсутствие разрушения основного каркаса сапонита. Эти данные также необходимы для выбора рационального регенерирующего агента.

Цель настоящей работы – исследование взаимодействия гидроксида натрия с природной рудой сапонита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования выбран сапонит Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина).

В [2] определен химический состав этого образца методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭДРФА) без использования эталонов с помощью мультиэлементного экспресс-анализатора Expert 3L (массовая доля, %): SiO_2 – 45.01; Al_2O_3 – 14.01; Fe_2O_3 – 12.61; MgO – 24.2; TiO_2 – 0.243; CaO – 1.496; K_2O – 0.71; Na_2O – 1.66. Кроме того, определен состав обменного комплекса природной руды сапонита и его емкость, которая составила 0.74 мг-экв на 1 г воздушно-сухого образца.

Методика определения кислотно-основных характеристик минерала и десорбции катионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} состояла в следующем. Навески воздушно-сухого сапонита массой 0.0015 кг, взвешенные с относительной погрешностью не более 0.01 %, в колбах с притертыми пробками приводили в контакт с

растворами, получаемыми смешением в разных пропорциях двух растворов. Первый раствор содержал гидроксид натрия с концентрацией 100 моль/м³ и дистиллированную воду или раствор, включающий в качестве фонового электролита хлорид натрия с концентрацией 10 моль/м³. Второй раствор содержал только хлорид натрия с той же концентрацией, что и первый раствор, или дистиллированную воду. Путем смешения в разных пропорциях двух растворов варьировали количество вносимого в систему гидроксида натрия при поддержании на постоянном уровне концентрации фонового электролита (хлорида натрия). Суспензию сапонита в смеси растворов перемешивали в течении не менее 14 суток при 20±2 °С. Предварительные опыты показали, что этого времени вполне достаточно для достижения равновесия в системе. Сапонит отделяли от жидкой фазы фильтрованием через бумажные фильтры и анализировали равновесную жидкую фазу.

Значение рН в равновесном растворе находили с помощью рН-метра – милливольтметра рН-150МА (ГОСТ 222-61) с электродом ЭСК-10301/7 [6], содержание гидроксида натрия – по стандартной методике [7]. Концентрацию ионов железа (общего) в равновесном растворе определяли с помощью прибора КФК-3 по методике [7], а концентрацию катионов калия, кальция, магния и алюминия измеряли методом атомно-абсорбционного анализа [8].

Величину удельной сорбции гидроксида натрия сапонитом (E_{NaOH} , моль/кг) рассчитывали по формуле

$$E_{\text{NaOH}} = \frac{C_0 \cdot V_1 - C \cdot (V_1 + V_2)}{m}, \quad (1)$$

где C_0 и C – концентрации гидроксида натрия в исходном и равновесном растворах, моль/м³; V_1 – объем раствора гидроксида натрия в смеси с дистиллированной водой или с раствором хлорида натрия, м³; V_2 – объем раствора хлорида натрия или дистиллированной воды, м³; m – навеска сорбента, кг.

Десорбцию катионов ($E_{\text{дес.кат}}$, моль/кг) определяли из выражения

$$E_{\text{дес.кат}} = \frac{C_i (V_1 + V_2)}{m}, \quad (2)$$

где C_i – концентрация катионов вида i в равновесной жидкой фазе, моль/м³ в эквивалентах вещества (далее в экв. в-ва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотерма сорбции гидроксида натрия сапонитом Варваровского месторождения представлена на рис. 1. В интервале рН 6.6–8.5 указанная изотерма линейна, затем в интервале рН 8.5–12 она выходит на плато и при рН > 12 наблюдается резкое повышение сорбции гидроксида натрия. Все участки изотермы сорбции, независимо от солевого фона равновесного раствора в пределах ошибки опыта, совпадают.

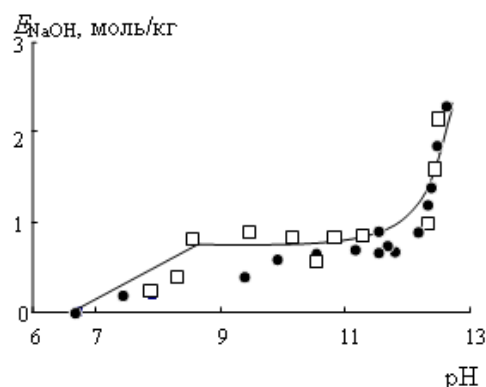


Рис. 1. Зависимости сорбции гидроксида натрия сапонитом E_{NaOH} от значений рН равновесного раствора при отсутствии (□) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (●)

Для выяснения вопроса о том, выделение каких катионов в раствор сопровождается взаимодействием сапонита с гидроксидом натрия, изучено изменение концентрации десорбированных катионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} в зависимости от щелочности равновесного раствора (рис. 2–6).

Из рис. 2 следует, что концентрация катионов K^+ во внешнем растворе практически не зависит от рН равновесного раствора, что указывает на полную десорбцию K^+ из катионообменного комплекса сапонита даже при отсутствии Na^+ в жидкой фазе. Рассчитанное из этих данных содержание катионов K^+ в сапоните совпадает с ранее полученным значением [2] и составляет 0.007 ± 0.001 моль/кг в экв. в-ва.

Как следует из данных [3, 9, 10], катионы Ca^{2+} находятся в обменном комплексе, а катионы Mg^{2+} входят как в обменный комплекс,

так и в основной каркас природной руды сапонита. Экспериментальные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что солевой фон раствора существенно увеличивает десорбцию Ca^{2+} в интервале pH 6.6–7.8. С увеличением значений pH равновесного раствора остаточное содержание соединений Ca^{2+} в нем стабилизируется (рис. 3). В случае катионов кальция, это связано с тем, что эксперименты проводили в присутствии растворенной в воде углекислоты. Остаточное содержание Ca^{2+} ($6.32 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³) в равновесных растворах соответствует произведению растворимости CaCO_3 ($4.8 \cdot 10^{-9}$) [11].

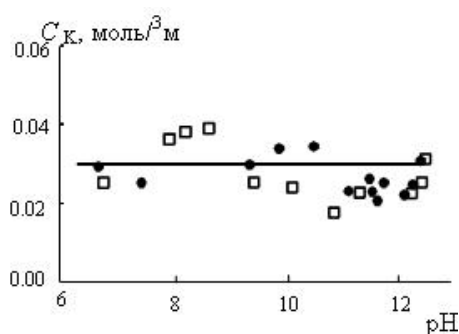


Рис. 2. Зависимости десорбции катионов K^+ при воздействии гидроксида натрия на руду сапонита от pH равновесного раствора при отсутствии (\square) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (\bullet)

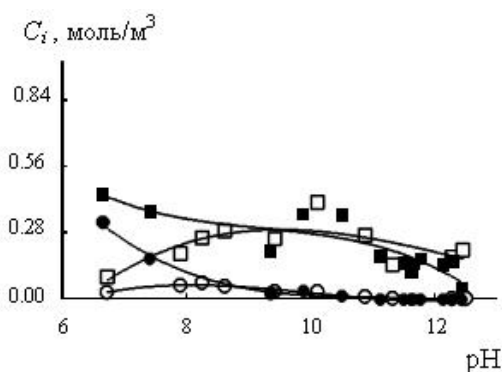


Рис. 3. Зависимости десорбции катионов Ca^{2+} (\square , \blacksquare) и Mg^{2+} (\circ , \bullet) при воздействии гидроксида натрия на руду сапонита от pH равновесного раствора при отсутствии (\square , \circ) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (\blacksquare , \bullet)

Как следует из рис. 3, в интервале pH 8–10 концентрация катионов Ca^{2+} превышает таковую катионов Mg^{2+} . По-видимому, это

обусловлено тем, что количество Ca^{2+} превышает количество катионов Mg^{2+} в обменном комплексе руды сапонита, а катионы Mg^{2+} прочнее связаны с сапонитом, чем Ca^{2+} [2]. Поэтому в области значений pH, гарантирующих отсутствие разрушения основного каркаса сапонита, десорбция гидрооксидом натрия катионов Ca^{2+} превышает десорбцию Mg^{2+} . Снижение концентрации Mg^{2+} в равновесных растворах до нулевых значений при pH > 10 происходит за счет выпадения в осадок гидроксида магния (рис. 3).

На рис. 4 видно, что даже при регенерации сапонита в отношении фторид-ионов исходной водой с возрастанием pH существенного загрязнения жидкой фазы катионами жесткости не происходит.

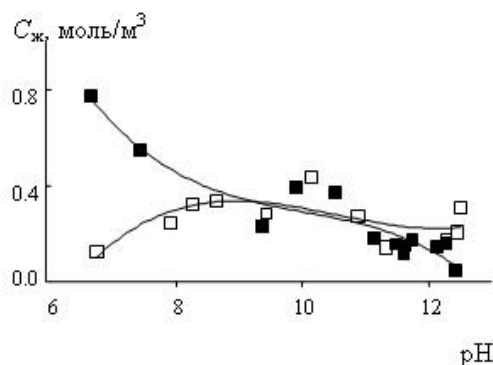


Рис. 4. Зависимости десорбции катионов жесткости при воздействии гидроксида натрия на руду сапонита от pH равновесного раствора при отсутствии (\square) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (\blacksquare)

В случае катионов железа установлено, что в растворе присутствуют главным образом соединения Fe^{3+} . Ионы Fe^{2+} обнаружены в следовых количествах на основе качественной реакции с ферроцианидом калия. На кривой остаточной концентрации катионов Fe^{3+} (рис. 5) выявлен максимум, соответствующий интервалу значений pH 8–10. Наличие максимума на кривой можно объяснить двумя противоположно направленными эффектами. С одной стороны, возрастание содержания катионов Na^+ во внешнем растворе приводит к вытеснению из обменного комплекса сапонитовой руды катионов Fe^{3+} , с другой – возрастание значений pH > 10 приводит к образованию мало-растворимого осадка гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

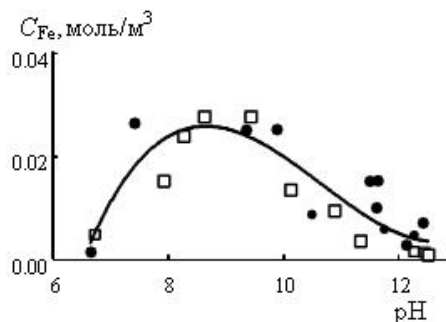


Рис. 5. Зависимости десорбции катионов железа при воздействии гидроксида натрия на руду сапонита от pH равновесного раствора при отсутствии (□) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (●)

Ответ на принципиальный вопрос о том, происходит ли вытеснение в раствор соединений алюминия за счет разрушения каркаса сапонита щелочью, содержит рис. 6.

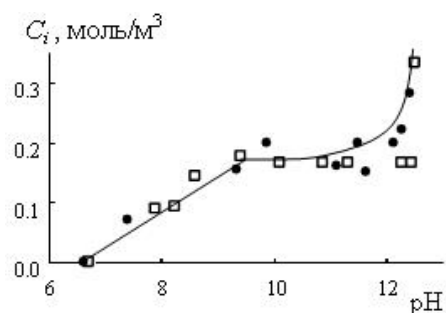


Рис. 6. Зависимости десорбции Al³⁺ при воздействии гидроксида натрия на руду сапонита от pH равновесного раствора при отсутствии (□) и в присутствии 10 моль/м³ NaCl (●)

Зависимость остаточного содержания алюминия в растворе от его pH можно разделить на три участка. Первый участок – линейный, когда остаточное содержание соединений алюминия в растворе увеличивается от значений, находящихся вне предела обнаружения методом атомно-абсорбционного анализа, до величины 0.18 моль/м³ в экв. в-ва. В интервале pH 9–12 остаточное содержание соединений алюминия в растворе постоянное и соответствует указанному уровню. При дальнейшем увеличении pH наблюдается резкое повышение концентрации соединений алюминия в растворе. Логичного объяснения возрастанию концентрации алюминия в интервале pH 6.8–9 нами не найдено. Участок плато на зависимости остаточной концентрации алюминия от pH в интервале pH 9–12 обусловлен растворимостью Al(OH)₃. При pH > 12 в растворе образуется алюминат натрия. Полученные результаты свидетельствуют о том, что обработка сапонита гидроксидом натрия в интервале pH внешнего раствора (7–12) гарантирует отсутствие разрушения основного каркаса материала реагентом. Разрушение структуры сапонита происходит в области pH > 12, о чем свидетельствует резкое повышение концентрации соединений алюминия в равновесных растворах.

Взаємодія гідроксиду натрію з природним сапонітом

Ю.О. Дмитренко, О.В. Мамченко

Інститут колоїдної хімії і хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, Antonec2008@ukr.net

Досліджена сорбція гідроксиду натрію сапонітом Варварівського родовища (Хмельницька область, Україна) в присутності різних сольових фонів в розчині, що варіювалися додаванням хлориду натрію. Отримані дані стосовно десорбції катіонів K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ із сапоніту при різній лужності рівноважного розчину.

Ключові слова: сорбція, гідроксид натрію, сапоніт, фторид-іони

Interaction of sodium hydroxide with natural saponite

Yu.A. Dmitrenko, A.V. Mamchenko

*Dumanskii Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadsky Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, Antonec2008@ukr.net*

Equilibrium sorption of sodium hydroxide by the saponite from Varvarovsky deposit of the Khmelnytsk area (Ukraine) with different salt background in solution, varied by adding sodium chloride, is investigated. We have obtained information about the desorption of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} cations from saponite at different basicity of equilibrium solution.

Keywords: *sorption, sodium hydroxide, saponite, fluoride ions*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Dmitrenko Yu.A., Mamchenko A.V.* Estimation of saponite sorptive properties with regard to fluoride ions // *J. Water Chem. Technol.* – 2012. – V. 34, N 6. – P. 271–276.
2. *Dmitrenko Yu.A., Mamchenko A.V.* Sorption of hydrochloric acid with saponite // *J. Water Chem. Technol.* – 2013. – V. 35, N 1. – P. 15–22.
3. *Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицьук В.Е.* Состав и свойства сапонитов Украины // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77, № 2. – С. 95–99.
4. *Штрюбель Г., Циммер З.Х.* Минералогический словарь. – Москва: Недра, 1987. – 361 с.
5. Большая советская энциклопедия. – Москва: Сов. Энциклопедия, 1975. – 668 с.
6. рН-метр-милливольтметр рН-150МА. Руководство по эксплуатации МТИС 2.840.858РЭ. – 16 с.
7. *Лурье Ю.Ю.* Унифицированные методы анализа вод. – Москва: Химия, 1973. – 376 с.
8. *Хавезов И., Цалиев Д.* Атомно-абсорбционный анализ. – Ленинград: Химия, 1983. – 144 с.
9. *Tarasevich Y.I., Polakov V.E.* Physicochemical properties of natural mordernite and feasibility of using it in water treatment processes // *J. Water Chem. Technol.* – 2003. – V. 25, N 2. – С. 36–51.
10. *Polakov V.E., Tarasevich Yu.I.* Ion –exchange equilibria involving single-charged on saponite // *J. Water Chem. Technol.* – 2012. – V. 34, N 1. – P. 36–51.
11. *Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф.* Краткий справочник химии. – Киев: Наук. Думка. – 1974. – С. 346–347.

Поступила 26.12.2013, принята 09.07.2014