

УДК 541.183.12

Эффект изменения знака избирательности при ионообменной сорбции кобальта морденитом и клиноптилолитом

В. И. Староста, Ф. М. Бобонич*, И. С. Балог

Ужгородский национальный университет
Украина, 88000 Ужгород, ул. Пидгирна, 46

* Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
Украина, 03039 Киев, просп. Науки, 31

При степенях ионного обмена выше 11 % (морденит) и 16 % (клиноптилолит) знак избирательности Na-цеолитов к катионам кобальта изменяется. Установлена связь между степенью обмена, при которой наблюдается изменение знака избирательности, природой двухзарядных катионов и типом цеолита.

Сорбция катионов кобальта(II) на цеолитах изучена только для нескольких типов этих катионообменников. Из результатов определения стандартных свободных энергий ионообменных реакций следует, что сродство Na-цеолитов типа X и Y к катионам Co^{2+} ниже, чем к катионам Na^+ [1], тогда как для более низкокремнеземного цеолита типа A наблюдается противоположная картина [2]. Результаты исследования ионообменной сорбции ряда двухзарядных катионов Na-формами высококремнеземных природных цеолитов типа эрионит, клиноптилолит и морденит показали [3], что при низких степенях обмена эти цеолиты избирательно сорбируют двухзарядные катионы. Степень ионного обмена, при которой наблюдается изменение знака избирательности цеолита к двухзарядным катионам, зависит как от типа цеолита, так и от природы катиона Me^{2+} . Факторы, определяющие эту зависимость, не выяснены, хотя их изучение представляет практический интерес с точки зрения применения природных цеолитов для поглощения катионов тяжелых металлов. В данной работе в этой связи исследованы особенности ионообменной сорбции катионов кобальта природными клиноптилолитом и морденитом при невысоких степенях обмена. Полученные результаты сопоставлены с данными о сорбции природными цеолитами двухзарядных катионов иной природы.

В опытах были использованы измельченные до размера частиц 1—2 мм клиноптилолитовая порода из месторождения Сокирница (Закарпатье, содержание цеолита 70 % мас., обменная емкость, оцененная

по составу каркаса цеолита ($Si/Al = 4,8$ [3]) и его содержанию в породе, 1,66 ммоль-экв/г), морденит-содержащая порода из месторождения Липча (Закарпатье, содержание морденита 72 % мас., содержание клиноптилолита 22 % мас. [4], обменная емкость, оцененная по химическому составу породы [4], 2,35 ммоль-экв/г) и, для сравнения, гранулированный со связующим синтетический цеолит NaX (обменная емкость 3,7 ммоль-экв/г [2]). Природные цеолиты путем многократной обработки раствором хлорида натрия были переведены в Na-форму.

Для приготовления исходных рабочих растворов использовали кристаллогидрат нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и хлорид натрия («х. ч.»). Навеска цеолитов во всех опытах составляла 10 г воздушно-сухого образца, объем рабочего раствора 100 мл. Сорбционные опыты проводили при 20 °С в статических условиях при периодическом перемешивании суспензии.

Контроль концентрации Co^{2+} в растворе до и после сорбции осуществляли комплексонометрическим и фотометрическим методом. Суть фотометрической методики заключается в образовании комплекса кобальта с нитрозо-R-солью в присутствии ацетата натрия и последующем фотометрировании окрашенного раствора при $\lambda = 490$ нм.

С целью выяснения времени установления ионообменного равновесия в выбранных условиях эксперимента изучена зависимость величины сорбции катионов кобальта (a) от времени контакта цеолитов с раствором $Co(NO_3)_2$ (концентрация раствора 0,034

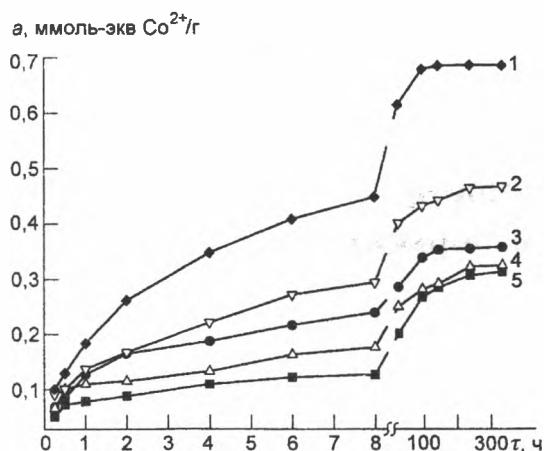


Рис. 1. Зависимость величины сорбции Co^{2+} на цеолите NaX (1), натриевых формах природных морденита (2) и клиноптилолита (3), природных мордените (4) и клиноптилолите (5) от времени контакта образцов с раствором.

моль-экв/л). Как видно из приведенных на рис. 1 кривых, прирост величины сорбции прекращается для Na-форм природных цеолитов после 240 ч контактирования, а для NaX — после 144 ч. В случае исходных форм природных цеолитов незначительное увеличение сорбции наблюдалось вплоть до 340 ч контактирования. Исходя из полученных результатов (рис. 1) в дальнейших опытах по определению начального участка изотерм ионного обмена (концентрация растворов 0,1 моль-экв/л) и зависимости величины сорбции от концентрации раствора соли кобальта время контактирования цеолитов с растворами составляло не менее 340 ч.

Согласно полученным начальным участкам изотерм ионного обмена (рис. 2), как и в случае исследованной в [3] сорбции двухзарядных катионов, при низких степенях ионного обмена (на изотермах — эквивалентных долях катионов кобальта в цеолитах Co_c) изотерма размещается выше диагонали квадратной диаграммы ионного обмена. Следовательно, коэффициенты разделения $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}}$ больше единицы [2] и цеолиты проявляют избирательность к катионам Co^{2+} . При увеличении степени ионного обмена на Co^{2+} в случае клиноптилолита до 16 % ($\text{Co}_c = 0,16$), а в случае морденита до 11 % ($\text{Co}_c = 0,11$) изотермы пересекают диагональ, т. е. коэффициент разделения $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}}$ становится равным единице. При больших, чем указанные, степенях ионного обмена изотермы ионного обмена находятся ниже диагонали квадратной диаграммы, т. е. $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}} < 1$, и цеолиты проявляют избирательность к катионам натрия.

Величины эквивалентных долей Co_c , при которых изотермы ионного обмена пересекают диагональ

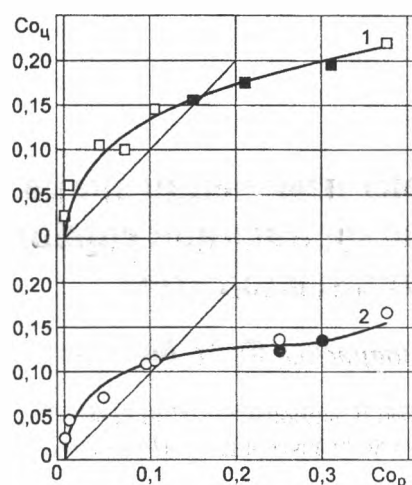


Рис. 2. Начальные участки изотерм ионного обмена $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Co}^{2+}$ на клиноптилолите (1) и мордените (2): светлые точки — сорбция Co^{2+} , темные — десорбция.

диаграммы ($\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}} = 1$), в табл. 1 сопоставлены с аналогичными данными для других двухзарядных катионов, полученными при анализе приведенных в работе [3] изотерм ионного обмена. Можно констатировать, что в целом изменение знака избирательности ионного обмена наблюдается при тем меньших эквивалентных долях сорбируемых катионов в цеолитах Me_c (соответственно при тем меньших степенях ионного обмена), чем выше свободная энергия гидратации сорбирующихся катионов. Эта закономерность несколько нарушается в случае катионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Zn^{2+} , что может быть обусловлено [6] большей, в сравнении с катионами цинка и особенно меди, жесткостью катионов кобальта. Аналогичная отмеченной закономерность наблюдается при сопоставлении эквивалентных долей катионов в цеолитах Me_c для случая, когда эквивалентная доля этих катионов в растворе одинакова ($\text{Me}_p = 0,2$, табл. 1).

Из полученных результатов следует, что в статических условиях сравнительно высокая степень извлечения катионов кобальта из раствора (т. е. низкие значения производного от концентрации Co^{2+} в растворе после контактирования с цеолитом C_k и концентрации Co^{2+} в исходном растворе C_n) может быть достигнута только в случае, если содержание кобальта в исходном растворе составляет $\leq 0,20$ (клиноптилолит) или $\leq 0,12$ (морденит) суммарной обменной емкости навески цеолита, контактирующей с V л раствора соли кобальта. При указанных содержаниях кобальта в исходном растворе в соответствии с изотермами ионного обмена (рис. 2) $\alpha_{\text{Na}}^{\text{Co}} \geq 1$.

Таблица 1

Зависимость эквивалентной доли сорбируемых катионов в цеолитах $Me_{ц}$ от свободной энергии гидратации катионов ΔG при $\alpha = 1$ и эквивалентной доле катионов в растворе $Me_p = 0,2$

Катион	ΔG , кДж/моль [5]	Морденит		Клиноптилолит	
		$Me_{ц}$ при $\alpha = 1$	$Me_{ц}$ при $Me_p = 0,2$	$Me_{ц}$ при $\alpha = 1$	$Me_{ц}$ при $Me_p = 0,2$
Ba^{2+}	1289	0,66	0,49	0,83	0,61
Sr^{2+}	1452	0,49	0,40	0,76	0,56
Ca^{2+}	1558	0,36	0,30	0,63	0,43
Cd^{2+}	1780	0,36	0,28	0,38	0,30
Co^{2+}	1964	0,11	0,12	0,16	0,18
Zn^{2+}	2007	0,24	0,21	0,27	0,24
Cu^{2+}	2059	0,28	0,24	0,34	0,27

В работе измерена сорбция Co^{2+} из растворов различной концентрации при различных соотношениях $\gamma = \frac{C_{и}V}{Eg}$ (где $C_{и}$ — содержание Co^{2+} в

исходном растворе, ммоль-экв/л; V — объем раствора, л; E — обменная емкость цеолита, ммоль-экв/г; g — навеска цеолита, г). Результаты этих измерений показывают (табл. 2), что, действительно, при уменьшении соотношения γ соотношение $C_{к}/C_{и}$ уменьшается, однако только до определенного значения γ . При дальнейшем снижении γ величины $C_{к}/C_{и}$ начинают возрастать. Из уравнений, описывающих ионообменное равновесие [7], можно получить выражение, описывающее связь коэффициента разделения α с величиной γ и соотношением $C_{к}/C_{и}$:

$$\alpha = \frac{\beta^2 \gamma}{1 - \beta - \beta \gamma + \gamma \beta^2},$$

где $\beta = 1 - C_{к}/C_{и}$. Из этого уравнения следует, что при данном значении коэффициента разделения α при снижении величины γ отношение $C_{к}/C_{и}$ также должно уменьшаться, причем особенно быстро при $\alpha \geq 1$ в области $\gamma \leq 1$.

Наблюдаемая экстремальная зависимость между величинами $C_{к}/C_{и}$ и γ как для природных цеолитов, так и для цеолита NaX (табл. 2) означает, что при очень низких степенях обмена на катионы кобальта или коэффициент разделения $\alpha_{Na}^{Co} \ll 1$, или число обменных центров, участвующих в сорбционном процессе, значительно меньше полной обменной

емкости цеолитов. В принципе могут иметь место оба рассматриваемых случая — из-за низкой скорости диффузии Co^{2+} из очень низкоконцентрированных растворов (табл. 2) в микропоры цеолитов реакция ионного обмена может протекать полно только на внешней поверхности кристаллов. В этом случае не исключено, что для сорбции кобальта на внешней поверхности ионообменников $\alpha_{Na}^{Co} < 1$. Величины этой поверхности для исследуемых цеолитов составляют [8]: клиноптилолит — 25 м²/г, морденит — 42 м²/г, цеолит NaX — 3—5 м²/г. В рамках такого подхода получает объяснение факт сближения величин $C_{к}/C_{и}$ для морденита и цеолита NaX при сорбции кобальта из низкоконцентрированных растворов (табл. 2).

В заключение обсудим возможные причины наблюдаемого (рис. 2, табл. 1) эффекта изменения знака избирательности Na-цеолитов к двухзарядным катионам при увеличении степени ионного обмена. В работе [9] показано, что при переходе из раствора в цеолиты свободная энергия сольватации катионов снижается, причем величины отношения свободной энергии сольватации в цеолите к свободной энергии гидратации в растворе для двухзарядных катионов близки. Это означает, что ряд сродства этих катионов к цеолиту должен соответствовать обращенному ряду изменения свободной энергии гидратации катионов ввиду различия абсолютных значений свободной энергии гидратации катионов. Если бы относительное изменение свободной энергии сольватации катионов натрия при переходе из раствора в цеолит было таким же, как для двухзарядных катионов, в соответствии с уравнением для свободной энергии реакции ионного обмена [2] цеолит

Таблица 2

Изменение концентрации ионов Co^{2+} в растворах после контакта с Na-цеолитами

Цеолит	C_n , ммоль-экв/л	γ	C_k , ммоль-экв/л	a , ммоль-экв/г	C_k/C_n
Клиноптилолит	0,030	$1,8 \cdot 10^{-4}$	0,011	$1,87 \cdot 10^{-4}$	0,37
	0,74	0,004	0,197	0,005	0,27
	3,7	0,022	0,78	0,029	0,21
	18,5	0,111	4,81	0,137	0,26
	50	0,301	18,0	0,320	0,36
	92,5	0,557	55,0	0,374	0,59
Морденит	0,030	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,007	$2,30 \cdot 10^{-4}$	0,23
	3,7	0,016	0,661	0,030	0,18
	18,5	0,079	4,068	0,144	0,22
	92,5	0,394	44,96	0,475	0,49
NaX	0,028	$0,8 \cdot 10^{-4}$	0,006	$2,23 \cdot 10^{-4}$	0,21
	0,71	0,002	0,132	0,006	0,19
	3,54	0,010	0,475	0,031	0,13
	17,72	0,048	2,305	0,154	0,13
	88,6	0,239	13,90	0,747	0,16

проявлял бы большее сродство не к двухзарядным катионам, а к катионам натрия ввиду сравнительно низкой [5] свободной энергии гидратации последних. Однако относительное снижение свободной энергии сольватации однозарядных катионов при переходе из раствора в цеолит больше, чем в случае двухзарядных [9]. Следовательно, при сорбции двухзарядного катиона Na-цеолитами избирательность последних к катиону Me^{2+} определяется по крайней мере двумя факторами, действующими в противоположных направлениях. Первый фактор — снижение свободной энергии сольватации двухзарядных катионов при переходе из раствора в Na-цеолит — уменьшает избирательность последнего к катиону Me^{2+} . Второй фактор — более низкое, чем для катионов натрия, снижение энергии сольватации катионов Me^{2+} — повышает сродство цеолита к двухзарядным катионам. Последний фактор менее существен в случае сверхвысококремнеземных цеолитов [9], и, следовательно, такие цеолиты должны проявлять к катионам натрия более высокое сродство, чем к катионам Me^{2+} . Результаты исследования ионообменных свойств цеолита NaZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 39$) показывают, что изо-термы сорбции Me^{2+} этим цеолитом во всей области изменения степени ионного обмена размещаются ниже диагонали квадратной диаграммы [10]. От-

метим, что в случае сверхвысококремнеземных цеолитов молярное отношение цеолитная вода/цеолитный катион всегда выше координационного числа этого катиона по воде.

В случае низкокремнеземного цеолита, например, типа А это отношение в результате ионного обмена Na^+ , например, на Ca^{2+} возрастает от 2,25 (в случае Na^+) до 5,0 (в случае Ca^{2+}). Этот рост, по-видимому, является одной из основных причин, по которой свободная энергия сольватации катионов Me^{2+} при переходе из раствора в низкокремнеземный цеолит снижается в значительно меньшей степени, чем в случае катионов натрия [9]. В данном случае избирательность цеолита определяется в основном указанным выше вторым фактором. Можно предположить, что в случае клиноптилолита и морденита, для которых отношение цеолитная вода/катион выше, чем у цеолита типа А, но значительно ниже, чем у сверхвысококремнеземных цеолитов [2], вклады указанных двух факторов в свободную энергию реакции ионного обмена катионов натрия на двухзарядные катионы сопоставимы, что и приводит к изменению знака избирательности цеолитов при повышении степени ионного обмена.

В процессе ионного обмена сорбирующиеся катионы в первую очередь размещаются в наиболее

открытых катионных позициях, затем в более закрытых с менее благоприятными условиями для взаимодействия обменных катионов с молекулами цеолитной воды [2, 3]. Следовательно, исходя из приведенных выше представлений снижение свободной энергии сольватации двухзарядного катиона при переходе из раствора в цеолит при невысоких степенях ионного обмена будет меньше, чем при высоких. Соответственно при низких степенях обмена сродство цеолита к сорбирующимся двухзарядным катионам должно быть выше, чем при высоких степенях ионного обмена. Именно такой эффект и наблюдается по экспериментальным данным (рис. 2, табл. 1).

Литература

1. Maes A., Cremers A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. — 1975. — 71, N 2. — P. 265—277.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976.
3. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты — новый тип минерального сырья. — М.: Недра, 1987.
4. Бобонич Ф. М., Вальтер А. А., Маслякевич Я. В. и др. // Минерал. журн. — 1980. — 2, № 2. — С. 90—95.
5. Яцимирский К. Б. // Теорет. и эксперим. химия. — 1994. — 30, № 1. — С. 1—11.
6. Бобонич Ф. М., Волошина Ю. Г., Князева Е. Е., Волошинец В. Г. // Журн. прикл. химии. — 1998. — 71, № 1. — С. 60—63.
7. Вулик А. И. Ионнообменный синтез. — М.: Химия, 1973.
8. Староста В. И., Бобонич Ф. М., Ершов Б. М. и др. // Укр. хим. журн. — 1997. — 63, № 7. — С. 23—27.
9. Бобонич Ф. М. // Теорет. и эксперим. химия. — 1999. — 35, № 3. — С. 171—176.
10. Matthews D. P., Rees L. V. C. // Chem. Age India. — 1986. — 37, N 5. — P. 353—357.

Поступила в редакцию 23 февраля 2001 г.

Ефект зміни знаку вибірковості при іонообмінній сорбції кобальту морденітом та клиноптилолітом

V. I. Starosta, F. M. Bobonich, I. S. Balog*

Ужгородський національний університет
Україна, 88000 Ужгород, вул. Підгірна, 46

* Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
Україна, 03039 Київ, просп. Науки, 31

При ступенях іонного обміну вище 11 % (морденіт) та 16 % (клиноптилоліт) знак вибірковості Na-цеолітів до катіонів кобальту змінюється. Установлено зв'язок між ступенем обміну, при якому спостерігається зміна знаку вибірковості, природою двозарядних катіонів та типом цеоліту.

Effect of the Change of the Selectivity Sign in Ion-Exchange Sorption of Cobalt on Mordenite and Klinoptilolite

V. I. Starosta, F. M. Bobonich, I. S. Balog*

Uzhgorod National University
46 Pidgirna Vul., 88000 Uzhgorod, Ukraine

* L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
31 Prosp. Nauky, 03039 Kyiv, Ukraine

At degrees of an ion exchange higher than 11 % for mordenite and 16 % for klinoptilolite, the selectivity sign of Na-zeolites towards cobalt cations changes. The relation between the exchange degree, at which the change of the selectivity sign is observed, and the nature of doubly-charged cations and the zeolite type is established.