

УДК 543.544

ХИМИЯ

Н. Ф. ЧЕЛИШЕВ, Б. Г. БЕРЕНШТЕЙН, Т. А. БЕРЕНШТЕЙН,
Н. К. ГРИБАНОВА, Н. С. МАРТЫНОВА

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КЛИНОПТИЛОЛИТА

(Представлено академиком М. М. Дубининым 18 XII 1972)

Молекулярно- и ионноситовым свойствам природных и синтетических цеолитов в последние годы уделяется много внимания (¹⁻⁶). В разрешении проблемы сорбции и разделения ионов щелочных и щелочноземельных металлов особое значение приобретает изучение ионнообменных свойств высококремнистых цеолитов, отличающихся значительной устойчивостью к воздействию кислот и легко переводимых в водородную форму. В этом отношении наибольший интерес представляет клиноптилолит, значительные запасы которого обнаружены у нас в стране и за рубежом. В литературе имеются данные по ионообменным свойствам клиноптилолита. Для ряда ионообменных систем рассчитаны некоторые термодинамические параметры. Установлено, что по сравнению с более мелкими катионами щелочных металлов клиноптилолит проявляет значительную избирательность к Cs (⁷⁻¹¹). Однако систематическое изучение ионообменных свойств этого минерала до сих пор не проводилось.

В работе использован клиноптилолит одного из месторождения Закавказья. Данные полного химического анализа позволили рассчитать кристаллохимическую формулу клиноптилолита $\text{Na}_{3,66}\text{K}_{0,68}\text{Ca}_{1,27}\text{Al}_{7,07}\text{Si}_{28,94}\text{O}_{72,00} \cdot 21,50 \text{H}_2\text{O}$. В табл. 1 дан полный химический анализ клиноптилолита и результаты его пересчета с приведением к безводной элементарной ячейке, содержащей 72 атома кислорода.

Таблица 1

Полный химический анализ * клиноптилолита

Компоненты	Вес. %	Содержание ионов в элементарной ячейке **	Компоненты	Вес. %
SiO ₂	62,36	Si 28,94	CaO	2,72
TiO ₂	0,39	Al 7,07	Na ₂ O	3,99
Al ₂ O ₃	13,14	Ca 1,27	K ₂ O	1,20
Fe ₂ O ₃	1,63	Na 3,66	H ₂ O ⁺	8,32
FeO	0,00	K 0,68	H ₂ O ⁻	5,33
MnO	0,02	H ₂ O [±] 21,50	CO ₂	0,12
MgO	0,92	O 72,00		100,14

* Анализ выполнен аналитиком В. Д. Богомоловой.

** Количества ионов в элементарной ячейке за вычетом примесей: TiO₂, Fe₂O₃, MnO, а также К-полевого шпата и плагиоклазов, соответствующую содержанию необменных катионов.

В опытах использовался гранулированный материал класса 0,25–0,5 мм. Исследования проводились в статических и динамических условиях при температуре 22°С. Предварительные кинетические опыты показали, что равновесие между раствором и кристаллической фазой достигается уже

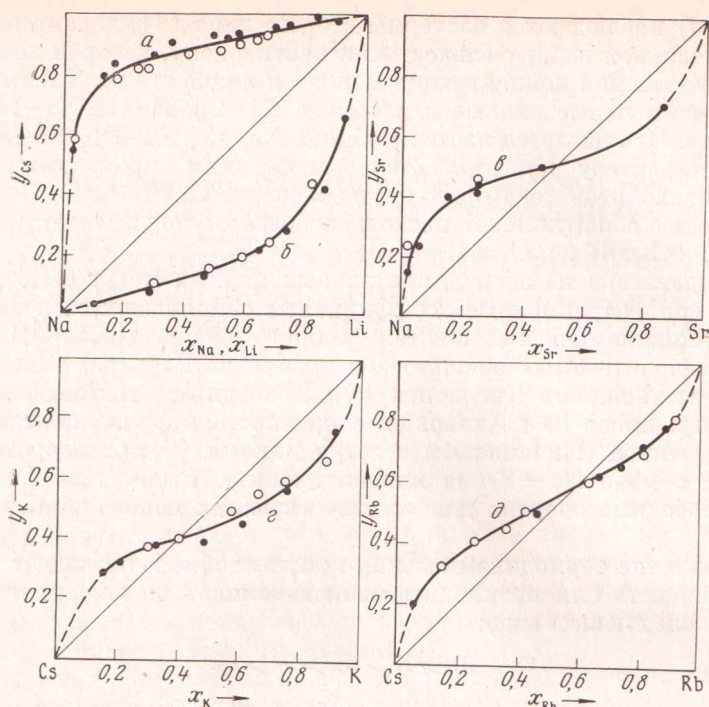


Рис. 1. Изотермы обмена на клиноптилолите (x и y состав растворов и кристаллических фаз соответственно в ионных долях). a — Na — Cs, $б$ — Na — Li, $в$ — Na — Sr, $г$ — Cs — K, $д$ — Cs — Rb; черные точки — прямые изотермы, светлые точки — обратные изотермы

за первые 5 час. Для получения кривых распределения навески цеолита в необходимой катионной форме кантактировали в течение суток при непрерывном перемешивании с растворами хлоридов щелочных металлов или стронция. Все опыты проводились при постоянной суммарной концентрации противоионов ($0,1 M$). Для расширения интервала ионных отношений в цеолите и жидкой фазе ряд точек на кривых распределения получен в динамических условиях.

Состав растворов и жидких фаз определялся методом фотометрии пламени. Кроме того, твердые фазы различного состава изучались рентгеновским и термографическим методами. При этом была установлена устойчивость кристаллической структуры клиноптилолита во всем интервале концентраций обменивающихся ионов. Результаты изучения характера распределения обменивающихся ионов между клиноптилолитом и хлоридными растворами представлены на рис. 1, из данных которого видно, что клиноптилолит проявляет резкую избирательность к крупным катионам щелочных металлов Cs, Rb, K, по сравнению с Na (a) и особенно с Li ($б$) (рис. 1). При этом имеют место изотермы первого типа ⁽¹²⁾, характеризующиеся постоянной избирательностью к противоionsу для K, Rb и Cs и постоянной избирательностью к основному иону для Li. При обмене Na—Sr, Cs—K, Cs—Rb

Таблица 2
Термодинамические параметры обмена на клиноптилолите

Обменные ионы	Ионный радиус противо-иона, Å	Термодинамические константы обмена K	ΔG при $22^\circ C$, ккал/г-ион
Na—Cs	1,65	63,1	—2,45
Na—Rb	1,49	50,1	—2,32
Na—K	1,33	39,8	—2,19
Na—Sr	1,20	3,3	—0,70
Na—Li	0,68	0,096	+1,39

(рис. 1в, г, д) наблюдаются изотермы второго типа (¹²), характеризующиеся первоначальной избирательностью к противоиону, которая после достижения определенной концентрации меняется на обратную. Таким образом, нами получены новые данные для обмена Cs—Rb, K—Cs, Na—Li на клиноптилолите. Что касается изотерм обмена Na—Cs, Na—Rb, Na—Sr, то они по своему характеру приближаются к изотермам, приводимым Аймсом для клиноптилолитов некоторых месторождений США (⁹, ¹⁰). Однако наш клиноптилолит обнаруживает несколько более высокую селективность по отношению к Cs и Rb.

Непосредственно из экспериментальных данных могут быть рассчитаны только концентрационные коэффициенты обменивающихся ионов. Для расчета термодинамических констант ионного обмена однозарядных ионов на клиноптилолите было использовано уравнение Баррера, выведенное на основании соотношения Кнелланда (¹). Уравнение, описывающее обмен однозарядных ионов на двухзарядные при постоянной концентрации раствора, полученное Панченковым с сотрудниками (¹³), оказалось справедливым для обмена Na—Sr на клиноптилолите. Вычислены также стандартные свободные энергии для соответствующих ионообменных реакций (табл. 2).

Сопоставление термодинамических констант обмена позволяет наметить ряд селективности клиноптилолита по отношению к щелочным металлам и стронцию в следующем виде:



Такой ряд указывает на возрастание избирательности с увеличением ионного радиуса сорбируемых ионов.

Результаты изучения ионообменных свойств клиноптилолита дают возможность рассматривать этот цеолит как высокоселективный природный сорбент, позволяющий избирательно извлекать из растворов различного состава крупные катионы щелочных и щелочноземельных металлов и разделять эти элементы.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. M. Barrer, Proc. Chem. Soc., 1958, 99. ² М. М. Дубинин, ДАН, 159, 166 (1964). ³ Ч. Амфлетт, Неорганические иониты, М., 1966. ⁴ L. L. Ames, Am. Mineral., 46, 1120 (1961). ⁵ Н. Ф. Челищев, Экспериментальные исследования процессов минералообразования, «Наука», 1970. ⁶ B. W. Mercer, L. L. Ames, P. W. Smith, Nuclear Application, Technology, 8, 1970, p. 62. ⁷ L. L. Ames, Am. Mineral., 45, 689 (1960). ⁸ G. K. Trysinger, Nature, 194, 351 (1962). ⁹ L. L. Ames, Am. Mineral., 49, 127 (1964). ¹⁰ L. L. Ames, Am. Mineral., 49, 1099 (1964). ¹¹ D. I. Howery, H. C. Thomas, J. Phys. Chem., 69, 531 (1965). ¹² Н. Ф. Челищев, Тез. докл. Международн. геохимического конгресса, 1, М., 1971. ¹³ Г. М. Панченков, А. М. Толмачев, В. А. Федоров, ЖФХ, 37, 456 (1963).