

УДК 543.544

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Ф. ЧЕЛИЩЕВ, Н. С. МАРТЫНОВА, Л. К. ФАКИНА, Б. Г. БЕРЕНШТЕЙН
ИОННЫЙ ОБМЕН ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА КЛИНОПТИЛОЛИТЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 11 IV 1974)

В последние годы большое внимание уделяется изучению ионообменных и некоторых физико-химических свойств высококремнистых цеолитов (¹⁻³), Высокая селективность по отношению к крупным катионам щелочных и щелочноземельных металлов позволила рекомендовать клиноптилолит для извлечения некоторых редких элементов (⁴).

В настоящей работе впервые изучена сорбция тяжелых металлов Pb, Ag, Cd, Zn и Cu на клиноптилолите. Для исследования взят клиноптилолит месторождения Дзегви ГрузССР. Его кристаллохимическая формула:



В опытах использовали гранулированный материал класса 0,25–0,5 мм. Эксперимент проводили в статистических условиях при комнатной температуре. Кинетические исследования показали, что равновесие между жидкой и твердой фазами достигается за 10 час. Навески клиноптилолита в необходимой катионной форме, полученной путем ионообменного вытеснения в динамических условиях, выдерживали в течение трех суток при непрерывном перемешивании со смешанными растворами тяжелых металлов и натрия. Все опыты проводили при постоянной суммарной концентрации катионов (0,1 M). Результаты опытов представлены в виде изотерм обмена. Натрий в растворах и твердых фазах определяли методом фотометрии пла-

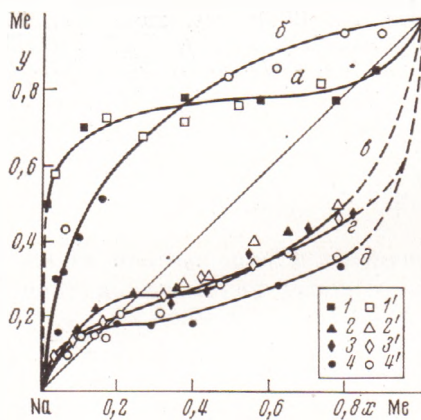


Рис. 1. Изотермы обмена на клиноптилолите (x и y состав твердых и жидких фаз соответственно в ионных долях). α — Na — Pb; β — Na — Ag; γ — Na — Cd; ϵ — Na — Cu; δ — Na — Zn; 1–4 — прямые изотермы; 1'–4' — обратные изотермы

мени; Pb, Ag, Cd, Zn и Cu — методом атомно-адсорбционного анализа, твердые фазы различного состава изучали с помощью рентгеновского анализа. При этом отмечено уменьшение интенсивности дифракционных линий клиноптилолита с ростом степени замещения натрия катионами тяжелых металлов. Указанный эффект, по-видимому, связан со значительными напряжениями алюмокремнекислородного каркаса клиноптилолита при вхождении тяжелых катионов во внутрикристаллическое пространство цеолита. При этом разрушения кристаллической структуры не происходит, и при обратном переводе клиноптилолита в Na-форму интенсивность линий полностью восстанавливается.

Характер распределения катионов натрия и тяжелых металлов между твердой фазой и смешанными нитратными растворами приведен на рис. 1. Из данных рис. 1 видно, что клиноптилолит проявляет избирательность по отношению к серебру во всем интервале изменения концентраций, что соответствует изотерме первого типа (⁷), характеризующейся постоянной

избирательностью к противоиону. По отношению к свинцу клиноптилолит также проявляет резкую избирательность в широком интервале концентраций, но при значительном преобладании свинца над натрием (около 80 ион. % Pb) происходит смена избирательности. При обмене в системах Na—Cd, Na—Zn, Na—Cu наблюдается первоначальная избирательность к катионам двухвалентных металлов. Однако уже при достаточно низких концентрациях тяжелых металлов (около 20 ион. %), так же как и для свинца избирательность меняется на обратную. В этом случае наблюдаются изотермы второго типа, характеризующиеся первоначальной избирательностью к противоиону (7).

Расчет термодинамических констант обмена для катионов тяжелых металлов на клиноптилолите вызывает затруднения, связанные с оценкой коэффициентов активности. Поэтому мы вынуждены были ограничиться расчетом предельных коэффициентов распределения.

Коэффициенты распределения для различных концентраций обменных катионов могут быть вычислены непосредственно из изотерм. В табл. 1 приведены предельные коэффициенты распределения, рассчитанные нами из экспериментальных данных.

Из данных табл. 1 видно, что для металлов с близкими ионными радиусами предельный коэффициент изменяется незначительно. Поэтому Cu, Cd, Zn образуют обособленную группу катионов в ряду сорбционного сродства к клиноптилолиту. С увеличением ионного радиуса резко возрастает коэффициент распределения.

На основании установленной нами закономерности можно предложить следующий ряд селективности клиноптилолита по отношению к катионам тяжелых металлов:



Таким образом, клиноптилолит можно рассматривать в качестве перспективного сорбента для селективного извлечения из растворов сложного состава крупных катионов тяжелых металлов, и рекомендовать этот цеолит, крупные месторождения которого установлены в СССР и за рубежом, для очистки сбросных вод и в гидрометаллургии.

Институт минералогии,
геохимии и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
21 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Н. Беленькая, М. М. Дубинин, И. И. Криштофори, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2164. ² Г. В. Цицишвили, Ш. Д. Сабелашвили и др., Неорганические материалы, т. 9, № 8, 1394 (1973). ³ И. А. Белицкий, Н. Е. Щербатюк и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 2, в. 1 (1973). ⁴ Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, В. Ф. Володин, Тез. докл. IX Всесоюз. совещан. по эксп. и технич. минералогии, Иркутск, 1973. ⁵ Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, Н. С. Горохова, ЖФХ, т. 48, № 1 (1974). ⁶ Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн и др., ДАН, т. 240, № 5, 110 (1973). ⁷ Н. Ф. Челищев, Ионообменные свойства минералов, «Наука», 1973. ⁸ Н. Ф. Челищев, Б. Г. Беренштейн, Клиноптилолит, М., 1974.