

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 54—128.4+541.183

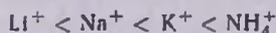
АДСОРБЦИЯ ОДНОВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ Li, Na, K и NH<sub>4</sub>  
НА СИНТЕТИЧЕСКОМ СИЛИКАГЕЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ  
КОМПЛЕКСНОЙ ОБРАБОТКОЙ  
НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

М. Г. МАНВЕЛЯН, К. С. АБАДЖЯН, В. О. МИКАЭЛЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1971

Изучен порядок сорбируемости одновалентных катионов Li, Na, K и NH<sub>4</sub> на силикагеле в зависимости от pH среды. Установлено, что эти катионы адсорбируются в различной степени, что связано, по-видимому, с размерами радиуса и с различной степенью гидратированности. Катионы Li, Na, K и NH<sub>4</sub> по их сорбируемости в щелочных средах располагаются в следующий ряд:



Число гидроксильных групп на поверхности силикагеля (синтетического и природного) определяет его адсорбционную емкость. В результате замещения водорода в гидроксильных группах катионами изменяется pH раствора [1,2].

Рис. 1, табл. 3, библиографические ссылки 2.

Удельная поверхность кремнезема, вырабатываемого на опытной установке ИОНХ АН Арм. ССР комплексной обработкой нефелиновых сиенитов, в зависимости от условий обработки, может быть от 100 до 700 м<sup>2</sup>/г.

Для получения определенных данных о его адсорбционной емкости в отношении исследуемых катионов в водной среде нами приготовлен силикагель с определенной удельной поверхностью, примерно равной 500 м<sup>2</sup>/г, и исследована адсорбция Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в зависимости от pH среды.

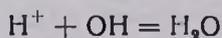
Гидратированный силикагель на опытной установке осаждался из раствора девятиводного метасиликата натрия при степени карбонизации 110—115%.

После фильтрации и промывки (для удаления Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaHCO<sub>3</sub>) осадок обрабатывался 5%-ной соляной кислотой для превращения адсорбированного на силикагеле Na<sup>+</sup> в хлористый натрий. Для полного удаления Na<sup>+</sup> осадок подвергался 10-кратной промывке 1%-ной соля-

ной кислотой и 6-кратной промывке дистиллированной водой путем репульсации, фильтрации и вытеснения маточника из слоя; при этом полностью исчез ион хлора (реакция с нитратом серебра).

Полученный силикагель хранился в полиэтиленовом мешке, влажность его 56%, общая чистота —  $10^{-3}$  %.

Адсорбция  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  проводилась следующим образом: к суспензии силикагеля в растворе соответствующего хлорида ( $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) малыми порциями добавлялась соответствующая гидроокись определенной концентрации ( $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) и измерялся pH среды с помощью стеклянного электрода. Адсорбированное количество  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , и  $\text{NH}_4^+$  определялось по разнице концентрации  $\text{OH}^-$ -ионов, вычисленной для раствора в отсутствие силикагеля, и фактической их концентрации, так как при адсорбции ионов имеем:



Ниже приняты следующие обозначения:  $\Pi_k$  — количество адсорбированных ионов, г·экв/г; G — количество  $\text{SiO}_2$  в суспензии, г; X — количество добавляемой гидроокиси катиона, г·экв; V — объем жидкой фазы суспензии, л;  $[\text{H}^+]$  — концентрация водородных ионов, г·экв/л;  $[\text{OH}^-]$  — концентрация гидроксил-иона, г·экв/л;  $K_w$  — ионное произведение воды;  $[\text{Cl}^-]$  — концентрация ионов хлора, г·экв/л;  $[\text{Kat}^+]$  — концентрация катиона, г·экв/л и  $C_k$  — концентрация соответствующего хлорида, г·экв/л.

По условию электрической нейтральности раствора  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ :

$$[\text{Kat}^+] + [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] \quad (1)$$

или

$$[\text{Kat}^+] = [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{Cl}^-]. \quad (1a)$$

Учитывая, что  $\text{Cl}^-$  практически не адсорбируется силикагелем принимаем

$$[\text{Cl}^-] = C_k. \quad (2)$$

Так как

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \quad (3)$$

то зависимость между концентрацией катионов и pH среды будет:

$$[\text{Kat}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] + C_k. \quad (4)$$

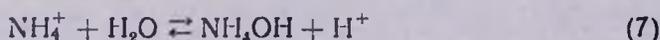
Уравнение (4) дает фактическую концентрацию катионов в жидкой фазе. Адсорбированное количество катионов рассчитывается по разнице количеств катионов, вычисленных для раствора в отсутствие адсорбции и при ее наличии, т. е.

$$\Pi_k G = (X + C_k V) - [Kat^+] \cdot V. \quad (5)$$

Следовательно, для адсорбированных на силикагеле из водной смеси  $LiCl - LiOH - SiO_2$ ,  $NaCl - NaOH - SiO_2$  и  $KCl - KOH - SiO_2$  катионов из уравнений (4) и (5) получается:

$$\Pi_k = \frac{X - \left( \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \right) \cdot V}{G}, \quad (6)$$

а для адсорбированного количества  $NH_4^+$  из водной смеси  $NH_4Cl - NH_4OH - SiO_2$ , с учетом гидролиза  $NH_4^+$ :



$$K_{гид.} = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = 5,5 \cdot 10^{-10}. \quad (8)$$

Следовательно, можно установить:

$$\Pi_k = \frac{X + C_k V - \left( \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] + C_k \right) \left( 1 + \frac{K_{гид.}}{[H^+]} \right) \cdot V}{G}. \quad (9)$$

Во многих случаях в уравнении (9) можно пренебречь членами  $\frac{K_w}{[H^+]}$  и  $[H^+]$ . Тогда получится:

$$\Pi_k = \frac{X - \frac{C_k \cdot K_{гид.} \cdot V}{[H^+]}}{G}. \quad (10)$$

Таким образом, для определения количества адсорбированного катиона на единицу веса кремнезема необходимо знать: количество силикагеля и добавляемой гидроокиси, объем и pH жидкой фазы концентрацию соответствующего хлорида.

Опыты при температуре 20—22° проводились следующим образом: 7 г силикагеля перемешивалось с 50 мл 2 н раствора  $KatCl$  с помощью магнитной мешалки в полиэтиленовом стакане в течение 20 минут и измерялся pH среды. Затем к суспензии добавлялось из бюретки 0,1 мл раствора гидроокиси  $KatOH$  (2,1 н); после измерения pH количество добавляемого раствора гидроокиси доводилось до 0,5 мл. Далее pH измерялся после добавления каждые 0,5 мл раствора гидроокиси (время достижения равновесия 3—5 минут) до достижения pH суспензии 8,5—9,5.

На основании полученных экспериментальных данных по формуле (6) рассчитывалось адсорбированное на силикагеле количество  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , а по формуле (10)—адсорбированное количество  $\text{NH}_4^+$ .

В таблицах 1 и 2 приведены данные опытов для растворов хлористого лития, натрия, калия и аммония с концентрациями 2 г-экв/л.

Таблица 1

Количество добавляемого Катион, г-экв $\times 10^3$	рН				$\Pi_{\text{к}}, \text{г-экв/г} \times 10^4$	
	водная фаза				д л я	
	$\text{LiCl}-\text{LiOH}-\text{SiO}_2$	$\text{NaCl}-\text{NaOH}-\text{SiO}_2$	$\text{KCl}-\text{KOH}-\text{SiO}_2$	$\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{SiO}_2$	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$
0	2,70	2,60	2,60	2,65	см. текст (*)	
0,21	4,15	3,85	3,52	3,50	0,3	0,3
1,05	5,15	5,05	4,78	4,74	1,5	1,5
2,10	5,95	5,90	5,65	5,57	3,0	3,0
3,15	6,50	6,55	6,24	6,05	4,5	4,5
4,20	6,95	6,98	6,87	6,50	6,0	5,71
5,25	7,30	7,50	7,30	6,86	7,5	6,80
6,30	7,65	7,80	7,62	7,12	9,0	7,80
7,35	7,95	8,25	8,02	7,34	10,5	8,45
8,40	8,35	8,80	8,43	7,51	12,0	9,0
9,45	8,65	9,15	8,85	—	13,5	—
10,50	8,90	9,45	9,40	7,80	15,0	9,2
11,55	9,35	—	—	—	16,5	—
14,70	—	—	—	8,15	21,0	7,85
29,40	—	—	—	8,60	—	4,20

\* Так как определение рН проводилось без добавления соответствующей гидрокси, т. е.  $X=0$ , то по формуле (6) получаем:

$$\Pi_{\text{к}} = \frac{-\left(\frac{K_w}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+]\right) \cdot V}{G}$$

$$K_w = 10^{-14}, \quad G = 7 \text{ г}$$

При влажности силикагеля, равной 56%, общий объем жидкой фазы составляет:

$$V = 50 + \frac{7}{44} \cdot 56 = 58,9 \text{ мл} = 58,9 \cdot 10^{-3} \text{ л.}$$

$$\text{рН} = 2,7 \text{ (для } \text{LiCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{SiO}_2\text{)}$$

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-3}$$

Следовательно:

$$П_r = \frac{-\left(\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} - 2 \cdot 10^{-3}\right) \cdot 55,9 \cdot 10^{-3}}{7}$$

$$П_r = 1,68 \cdot 10^{-5} \quad \text{для } Li^+$$

$$П_k = 2,1 \cdot 10^{-5} \quad \text{для } Na^+ \text{ и } K^+$$

Для остальных случаев в уравнении (6) члены  $\frac{K_w}{[H^+]}$  и  $[H^+]$  можно опустить:

$$П_k = 1,92 \cdot 10^{-5} \quad \text{для } NH_4^+ \text{ по формуле (9)}$$

Если для ориентировочного расчета вместо адсорбированного количества катиона принять его окисел, по эквивалентному весу равный:

$$Li_2O = 15; \quad Na_2O = 31; \quad K_2O = 47 \quad \text{и} \quad (NH_4)_2O = 26.$$

то процентное содержание адсорбированных силикагелем количеств указанных окислов, при начальной концентрации катиона в жидкой фазе = 2,0 г-эка/л, при разных рН будет (см. табл. 2).

Таблица 2

Содержание $R_2O$ в кремнеземе. %							
рН	$Li_2O$	рН	$Na_2O$	рН	$K_2O$	рН	$(NH_4)_2O$
2,70	0,025	2,60	0,053	2,60	0,10	2,65	0,05
4,15	0,045	3,85	0,093	3,52	0,14	3,50	0,08
5,15	0,225	5,05	0,465	4,78	0,70	4,74	0,39
5,95	0,450	5,90	0,930	5,65	1,41	5,57	0,78
6,50	0,725	6,55	1,395	6,24	2,11	6,05	1,17
6,95	0,900	6,98	1,860	6,87	8,82	6,50	1,48
7,30	1,120	7,50	2,330	7,30	3,52	6,86	1,77
7,65	1,350	7,80	2,800	7,62	4,23	7,12	2,02
7,95	1,560	8,25	3,250	8,02	4,94	7,34	2,20
8,35	1,800	8,80	3,720	8,34	5,64	7,51	2,34
8,65	2,020	9,15	4,180	8,85	6,35	—	—
8,90	2,250	9,45	4,650	9,40	7,05	7,80	2,40
9,35	3,150	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	8,15	2,04
—	—	—	—	—	—	8,60	1,26

Как видно из таблицы 2, адсорбированное количество окислов  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  и  $K_2O$  на силикагеле при низких значениях рН составляет сотые и десятые доли процента, при достижении же рН 7—8 — резко возрастает и доходит до величин порядка нескольких процентов.

При pH 8 количество  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , связанного с силикагелем, снижается, что связано, по всей вероятности, с подавлением гидролиза хлористого аммония.

При добавлении к суспензии  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , гидролизуемой соли  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , адсорбированное количество  $\text{NH}_4^+$  в интервале  $\text{pH} = 1-8$  можно рассчитать по формуле (10).

Результаты опытов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Количество добавляемого $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $г \cdot экв \times 10^3$	pH		$\Pi_{\kappa}$ , $г \cdot экв, г \times 10^3$	Содержание $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ в кремнеземе, %
	водная среда $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$			
0	2,65		0,20	0,05
0,21	3,75		0,30	0,08
1,05	4,50		1,50	0,39
2,10	5,25		2,76	0,72
3,15	5,65		3,93	1,02
4,20	5,75		5,50	1,43
5,25	5,90		6,75	1,75
6,30	6,00		8,05	2,10
7,35	6,10		9,20	2,40
8,40	6,20		10,40	2,70
10,50	6,35		12,90	3,36
14,70	6,70		16,40	4,25
18,90	6,95		18,70	4,86
25,20	7,20		21,30	5,54
29,40	7,32		22,70	5,90

Вообще адсорбированное количество  $\text{NH}_4^+$  из смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$  на силикагеле можно рассчитать по формуле:

$$\Pi_{\kappa} = \frac{X - \Delta X - \frac{C_{\kappa} K_{\text{гид.}} \cdot V}{[\text{H}^+]}}{G}, \quad (11)$$

где

$$\Delta X = \frac{X \left( 1 + \frac{K_{\text{гид.}}}{[\text{H}^+]} \right)}{2 \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \right)}, \quad (12)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  — константы диссоциации  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , так как при  $\text{pH} = 1-8$   $\Delta X \ll X$   
Уравнение (11) преобразуется в:

$$\Pi_{\kappa} = \frac{X - \frac{C_{\kappa} K_{\text{гид.}} \cdot V}{[\text{H}^+]}}{G} \quad (10)$$

Как видно из таблицы, количество связанного с силикагелем  $(NH_4)_2O$  с повышением pH суспензии возрастает.

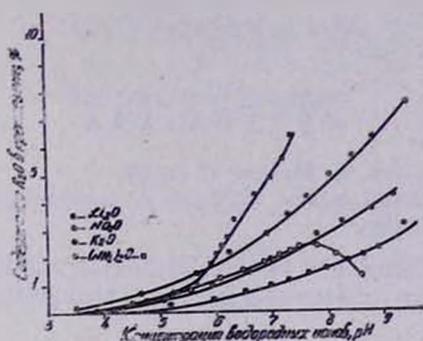


Рис.

На рисунке приведены кривые зависимости pH от содержания  $R_2O$  в условиях проведенных опытов, из которых видно, что ионы щелочных металлов и  $NH_4^+$  адсорбируются на силикагеле избирательно в ряду:



В результате этого ионы Li, Na, K и  $NH_4$  на силикагеле вытесняют друг друга в следующей последовательности:



Li, Na, K և  $NH_4$  ՄԻԱՎԱԼԵՆՏ ԿԱՏԻՈՆՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐՔՈՒՄԸ ՆԵՖԵԼԻՆԱՅԻՆ ՄԻՆԵՐԱՆԵՐԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ ՄԻՆԹԵՏԻԿ ՄԻԼԻԿԱԳԵԼԻ ՎՐԱ

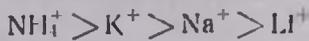
Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ, Կ. Ա. ԱՐԱՋՅԱՆ, Վ. Հ. ՄԻՔԱՆՅԱՆ և Հ. Բ. ՆԱԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է Li, Na, K և  $NH_4$  միավալենտ կատիոնների ադսորբումը նատրիումի մետասիլիկատի լուծույթից ստացված սիլիկագելի վրա:

Ընդունելով, որ սիլիկագելի  $OH$ -խմբի  $H$  կատիոններն ընդունակ են իոնափոխանակման ըստ  $\equiv Si-OH + Kat^+ \rightarrow \equiv Si-O^-Kat^+ + H^+$  սխեմայի, 'ուրս է բերված սիլիկագելի միավոր մակերեսի համար իոնափոխանակված կատիոնների քանակը հաշվելու մոտավոր բանաձև: Ցույց է տրված, որ իոնափոխանակված կատիոնի քանակական մեծությունը, հաստատուն մնացած պայմանների (չբրմաստիճան, ճնշում, կոնցենտրացիա) դեպքում կախված է միջավայրի pH-ից, հիդրոլիզի աստիճանից և կատիոնի շառավիղից ( $Li^+$  0,68,  $Na^+$  0,98,  $K^+$  1,33,  $NH_4^+$  1,40 Å).

Պարզված է, որ հիմնային միջավայրում  $\text{NH}_4^+$  կատիոնի իոնափոխանակված քանակն ամենից մեծ է հետևյալ շարքում



#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Н. Стражеско, Укр. хим. ж., 25, № 4, 47 (1959).
2. А. П. Душина, В. Б. Алексовский, «Силикагель—неорганический катионит», Ленинград Госхимиздат, 1963.