

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.183+546.722+546.723

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАЛЬЦИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРИСТАЛЛОВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА НАТРИЯ
В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМИНИЯ

С. Г. БАБАЯН, А. М. АРУТЮНЯН и М. А. БАЛАЯН

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов
ВНИИ ИРЕА

Поступило 23 II 1972

Исследована адсорбция кальция на поверхности кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии переменных количеств алюминия. Показано, что адсорбционная способность Са находится в сильной зависимости от концентрации Al в насыщенном растворе и в твердой фазе. Показано, что при введении малых количеств Al в гетерогенную систему ($1,1 \cdot 10^{-3}$ г/л), адсорбция кальция вследствие замещения Si^{4+} на Al^{3+} в кремнекислородных тетраэдрах становится единственно возможным процессом.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Воздействие многовалентных ионов Al^{3+} , Fe^{3+} , Tl^{4+} на адсорбцию микропримеси Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на поверхности кристаллов растворимых силикатов натрия может осуществляться по сложному механизму.

При условии адсорбции многовалентного иона на поверхности твердой фазы конкурентоспособность его значительна по отношению к неизоморфно адсорбируемой примеси с небольшим зарядом. Как правило, при концентрации многовалентного иона в насыщенном растворе, соизмеримой с концентрацией микропримеси и даже меньше, наблюдается практически полное подавление адсорбции последней [1].

С другой стороны, многовалентный ион путем взаимодействия с анионным радикалом поверхности твердой фазы в состоянии образовать химические соединения, которые могут не только подавить возможность обновления поверхности кристалла перекристаллизацией, но и заблокировать ее, препятствуя миграции микропримеси вглубь твердой фазы [2].

Не исключена возможность взаимодействия многовалентного иона с микропримесью уже в растворе путем его вхождения в состав сложного лиганда комплекса, образованного ее ионами [3].

В силу амфотерности роль алюминия в структуре силикатов может быть двойной. Как компонент анионного радикала Al^{3+} может находиться также, как и Si^{4+} , в четвертом окружении ионов кислорода с образованием алюмоокислородного тетраэдра AlO_4^{5-} [4]. Избыточный отрицательный заряд алюмоокислородного тетраэдра должен быть компенсирован какими-либо катионами (Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и т. д.) в соответствии со стехиометрией данного соединения по следующим возможным механизмам: $\text{Si}^{4+} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$; $2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$ и т. д.

Следовательно, когда создаются условия для замещения Si^{4+} на Al^{3+} , вследствие появления избыточного заряда на поверхности твердой фазы адсорбционная способность Ca^{2+} должна возрастать.

Замещение Na^+ на Al^{3+} по возможной схеме $\text{Na}^+ + 2\Box^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} (\Box^+ - \text{катионная вакансия})$ маловероятно вследствие существенной разницы в размерах ионных радиусов и зарядов ($r_{\text{Na}^+} = 0,98$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$). Однако в подобной ситуации воздействие алюминия может проявиться косвенно, путем образования на поверхности кристаллов силиката алюминия, который, создав своеобразный «часток», может воспрепятствовать адсорбции кальция и его миграции вглубь твердой фазы.

В настоящей работе исследована адсорбция кальция на поверхности свежевыделенных и стабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии переменных концентраций алюминия.

Экспериментальная часть

Опыты производились по методике, описанной ранее [5]. Готовили 100 мл пересыщенного раствора Na_2SiO_3 концентрации 275 г/л, и при интенсивном перемешивании снималось пересыщение ($t=14^\circ$, концентрация насыщенного раствора 135 г/л). В зависимости от условий опыта алюминий переменных концентраций вводился в насыщенный раствор непосредственно после полного снятия пересыщения, а также после продолжительной стабилизации твердой фазы совместно с активным насыщенным раствором Na_2SiO_3 . Для этого отдельно готовили 100 мл насыщенного раствора Na_2SiO_3 , в который вводился алюминий в виде $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ переменных концентраций. В насыщенный раствор приливалось $\sim 0,2$ мл активного раствора CaCl_2 индикаторных концентраций порядка $\sim 10^{-1} - 10^{-3}$ г/л, содержащего радиоактивный изотоп кальция (Ca^{46}). Раствор пропусклся через стеклянный фильтр, тщательно термостатировался при температуре опыта в течение 30 мин. и при интенсивном перемешивании приливался к системе, содержащей кристаллы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и насыщенный раствор. Первая проба из гетерогенной системы отбиралась через 30 сек., последующие—через установленные промежутки времени. После отделения насыщенного раствора от кристаллов раствор анализировался на содержание радиоактивного изотопа кальция радиометрическим методом. Определение алюминия в растворе до и после процесса гетерогенного обмена производилось колориметрическим методом.

Результаты исследований, средние из 2—4 опытов, представлены на рис. 1, 2, 3.

Обсуждение результатов

При продолжительной стабилизации твердой фазы поверхность свежеприготовленных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($S=27 \text{ см}^2/\text{г}$) в течение первых 30 час. уменьшается до $S=23 \text{ см}^2/\text{г}$. Дальнейшая стабилизация не сказывается на величине поверхности [5]. При $S=\text{const}$ замещение Si^{4+}

на Al^{3+} с образованием алюмоокислородных тетраэдров AlO_5^- маловероятно, т. к. обменная реакция может реализоваться только при условии интенсивного динамического обмена Si^{4+} с насыщенным раствором. Однако известно, что кремний, как центральный ион силикатного радикала, подвержен обмену с насыщенным раствором в чрезвычайно малой степени [6].

Таким образом, наиболее вероятным механизмом воздействия алюминия на адсорбцию кальция является образование на поверхности стабилизированных кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ силикатов алюминия, которые, блокируя активные участки твердой фазы, препятствуют не только адсорбции кальция, но и динамическому обмену кристаллизационной воды с насыщенным раствором. По этой причине квазипериодические колебания затухающего характера, являющиеся следствием временной аквации твердой фазы молекулами H_2O насыщенного раствора и наблюдаемые в гетерогенной системе в отсутствие алюминия, не имеют места [7]. Как видно из рис. 1, удельная активность насыщенного раствора Na_2SiO_3 (имп/мин·г) в исследуемом интервале времени при концентрации Al $5,6 \cdot 10^{-3}$ г/л сохраняет постоянство, что является указанием на отсутствие адсорбции кальция.

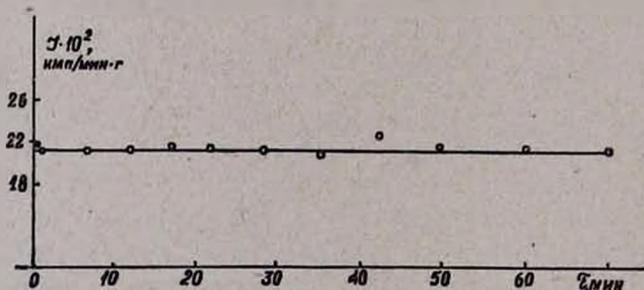


Рис. 1. Исследование кинетики адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ($\tau_{\text{стаб.}} = 48$ час., $C_{Al} = 5,6 \cdot 10^{-3}$ г/л при $\tau = 0$).

Интересными являются данные по исследованию адсорбции Са на поверхности нестабилизированных кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (рис. 2) в присутствии алюминия (концентрация Al $17,0 \cdot 10^{-3}$ г/л). Квазипериодические колебания затухающего характера, наблюдаемые в системе, свидетельствуют о том, что наличие в насыщенном растворе значительных количеств алюминия не может препятствовать интенсивному обмену молекул H_2O насыщенного раствора с твердой фазой.

Рассматривая зависимость X_τ от τ (рис. 2) как суммарную из двух кривых:

$$X_\tau = F(\tau) + d \cdot e^{-K'\tau} \cdot \cos \varphi, \quad (1)$$

где $F(\tau)$ — функция, характеризующая кинетику адсорбции Са, а второй член суммы (d и K' — эмпирические постоянные) описывает про-

песс временной акватации твердой фазы молекулами H_2O насыщенного раствора, можно вычислить количество Са в твердой фазе в равновесный момент времени τ_{∞} ($X_{\tau_{\infty}} \approx 11\%$) [7].

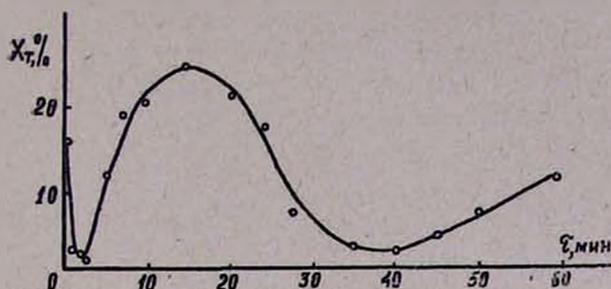


Рис. 2. Исследование кинетики адсорбции Са на поверхности нестабилизированных кристаллов $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (при $\tau = 0$, $C_{\text{Al}} = 17,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$).

По данным колориметрических определений Al при начальной концентрации в насыщенном растворе, равном $17,0 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$, переходит в твердую фазу в количестве $11,4 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$. Ранее, при исследовании соосаждения кальция с растущими кристаллами $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии алюминия нами было показано, что между соосаждением Са и концентрацией Al в пересыщенном растворе наблюдается прямая зависимость. Для удаления Са (при начальной концентрации, равной растворимости метасиликата кальция $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ г/л}$) из пересыщенного раствора на 70–75% необходимо минимальное количество добавок Al— $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$ [8]. Воспользовавшись этой величиной, можно произвести оценку той части алюминия (C_{Al}^*) от общего его количества в твердой фазе, которая необходима для создания соответствующего скачка потенциала на границе насыщенный раствор—твердая фаза, т. е. оценить количество Al, которое путем замещения Si^{4+} в кремнекислородных тетраэдрах способствует адсорбции $\sim 11\%$ Са: $C_{\text{Al}}^* = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 11/70 \approx 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$. Эта величина составляет $\sim 2,0\%$ общего количества Al, перешедшего в твердую фазу.

Таким образом, даже в случае нестабильной фазы, в процессе кристаллизации которой (за время эксперимента) могут создаваться условия для замещения Si^{4+} на Al^{3+} с образованием алюмокислородных тетраэдров AlO_4^{5-} , только $\sim 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$ Al может распределиться в твердой фазе в соответствии с механизмом $2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Ca}^{2+}$. Основная же часть Al, по всей вероятности, образует с анионным радикалом твердой фазы силикат алюминия. Следовательно, при уменьшении содержания Al в насыщенном растворе до значений, соответствующих растворимости силиката алюминия и ниже, увеличение

адсорбции кальция вследствие замещения Si^{4+} на Al^{3+} может быть единственно возможным процессом.

Действительно, как это видно из рис. 3, при уменьшении содержания алюминия в насыщенном растворе Na_2SiO_3 до значений $1,1 \cdot 10^{-3}$ г/л, количество кальция в твердой фазе вновь возрастает. Оценка с помощью данных по исследованию соосаждения Са совместно с алюминием показывает, что для создания скачка потенциала на границе раздела фаз, который приводит к адсорбции 38% кальция, в качестве ионов, компенсирующих избыточный заряд кристаллов, в твердой фазе следует иметь алюминий, в количестве $\sim 0,8 \cdot 10^{-3}$ г/л. Эта величина практически совпадает со значением Al, введенного в систему.

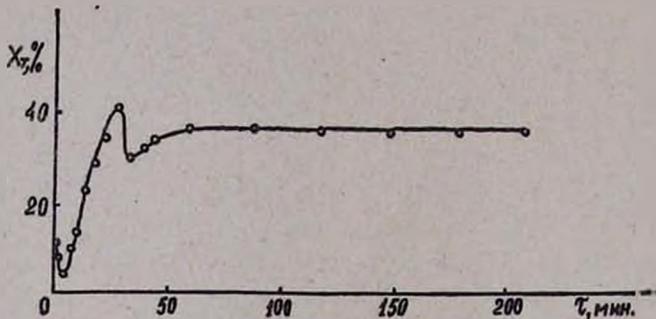


Рис. 3. Исследование кинетики адсорбции Са на стабилизированной поверхности кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ($\tau_{\text{стаб.}} = 48$ час., $C_{Al} = 1,1 \cdot 10^{-3}$ г/л при $\tau=0$).

Как и следовало ожидать, замещение Si^{4+} на Al^{3+} при условии, когда на стабилизированной поверхности кристаллов $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ не образуется химическое соединение, не препятствует интенсивному динамическому обмену с колебательным характером молекул H_2O насыщенного раствора с твердой фазой (рис. 3).

ՀԻՊՐՈՄԵՏԱՍԻՆԿԱՏԻ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԱԿԵՐԵՍԻՆ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԱԴՍՈՐԲԿԵԼՈՒ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ա. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ Ե Մ. Ա. ԲԱԼԱՅԱՆ

Հետազոտված է $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ -ի բյուրեղների մակերեսին կալցիումի ադսորբումը ալյումինիումի փոփոխական քանակների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ Са-ի ադսորբելու ընդունակությունը խիստ կախված է հազիցած լուծույթում և պինդ ֆազում Al-ի կոնցենտրացիայից:

Փորձնական տվյալների անալիզի հիման վրա ցույց է տրված, որ հետերոգեն համակարգի մեջ փոքր քանակությամբ (1,1 · 10⁻³ գ/լ) ալյումինիում մտցնելիս կալցիումի ադսորբելը սիլիկատաթթվածնային քառա-

Նիստերում Si^{4+} -ը Al^{4+} -ով փոխարինելու հետևանքով դառնում է միակ հը- նարավոր ցրոցերը:

STUDIES ON THE ADSORPTION OF CALCIUM ON SODIUM HYDROMETASILICATE CRYSTALS IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM

S. G. BABAYAN, A. M. HAROUTYUNIAN and M. A. BALAYAN

It has been shown that adsorption of Calcium on $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ strongly depends on the concentration of Aluminium in saturated solutions of sodium metasilicate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина, В. И. Частухина, ЖФХ, 31, 1055 (1957).
2. А. А. Чернов, Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 47.
3. S. Frønesius, Acta Chem. Scand., 6, 1200 (1952).
4. В. А. Франк-Каменецкий, Природа структурных примесей в минералах, Изд. ЛГУ, Л., 1964, стр. 88.
5. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 210 (1968).
6. J. S. Machin, T. B. Vee, J. Amer. Ceram. Soc., 31, 200 (1948).
7. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., 25, 199 (1972).
8. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, Арм. хим. ж., 21, 119 (1969).