

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НАТРИЯ ИЗ НАСЫЩЕННОГО РАСТВОРА КРИСТАЛЛАМИ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА ЛИТИЯ

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

Ереванская лаборатория неорганических сорбентов ВНИИ ИРЕА

Поступило 30 VII 1975

Исследована кинетика сорбции микроколичеств натрия из насыщенного раствора (pH 12,3, $t=20$ и 30°) кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$. Установлено, что сорбционная способность твердой фазы и время установления равновесия уменьшаются с повышением температуры.

Изучено влияние начальной концентрации примеси натрия на кинетику сорбции ($t=20^\circ$, $12,4 \leq pH \leq 12,9$). Показано, что сорбционная способность кристаллов $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ находится в обратной зависимости от концентрации микрокомпонента в растворе.

Рис. 3. библиографические ссылки 3.

Исследование сорбционных свойств гидрометасиликата лития, а также поведения и физико-химических свойств элементов в микро- и макроколичествах на границе раздела фаз в зависимости от феноменологических факторов позволит получить необходимую и достоверную информацию для направленного получения новых ионных сорбентов и многокомпонентного сырья, используемого в производстве некоторых специальных видов стекол.

Настоящая работа посвящена выяснению характера зависимости сорбции микропримеси от ее исходной концентрации и температуры.

Кинетику сорбции натрия кристаллами гидрометасиликата лития исследовали по методике, описанной в [1], с помощью радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} ($t=20$ и 30°). Насыщенный раствор Li_2SiO_3 готовили путем частичного растворения избыточного количества твердой фазы (1 г) в дистиллированной воде ($V=100$ мл, время $\tau=13$ ч). В отдельной серии опытов исследовали сорбцию натрия кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в зависимости от исходной концентрации примеси. Заданная концентрация натрия C_{Na} в растворе достигалась путем растворения в насыщенном растворе Li_2SiO_3 карбоната натрия ($0,5 \leq C_{Na} \leq 6,0$ г, $Na_2CO_3/100$ мл раствора). Вследствие незначительного увеличения растворимости $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в карбонатной среде гетерогенная система при температуре опыта интенсивно перемешивалась ($n=1000$ об/мин) 5 час., до полного насыщения.

Как видно из рис. 1, увеличение температуры на 10° приводит к заметному уменьшению сорбционной способности твердой фазы

($X_{\tau=20} \approx 35,5\%$, $X_{\tau=30} \approx 28,1\%$), а также к сокращению времени установления равновесия.

Квазипериодический характер функции $X_{\tau} = F(\tau)$ хорошо описывается уравнением, приведенным в работе [2], что позволило выявить истинный вид кинетической кривой (рис. 1, пунктирная линия).

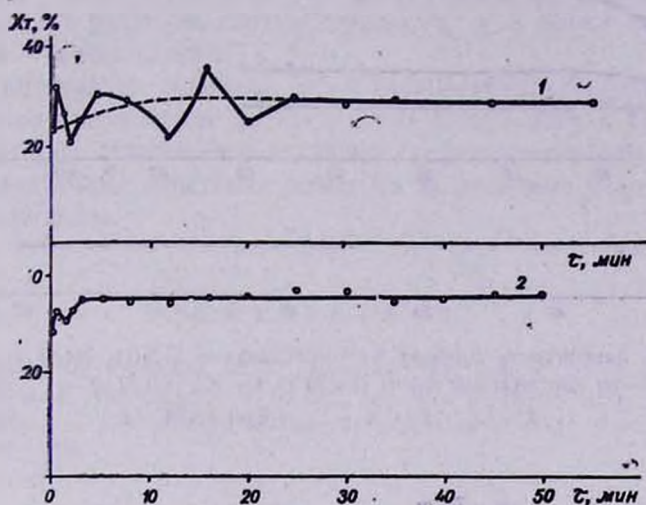


Рис. 1. Зависимость сорбции Na^{22} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени τ : 1 — $t=30$, 2 — $t=20^\circ$.

Кривые, представленные на рис. 1, обрабатывали с помощью кинетического уравнения мономолекулярной реакции [3]

$$X_{\tau} = K_1 X_0 / K_1 + K_2 [1 - \exp - (K_1 + K_2) \tau] \quad (1)$$

где X_{τ} — количество сорбируемого иона в твердой фазе в момент времени τ , %; X_0 — общее количество сорбируемого иона в насыщенном растворе при $\tau=0$; K_1 и K_2 — константы скоростей прямой и обратной реакций.

С помощью значений $X_{\tau \infty}$ и K_1 по формуле $X_{\tau \infty} = K_1 X_0$ было оценено среднее время пребывания ионов натрия в сорбированном состоянии, τ_c ($\tau_{c20} \approx 9,5$ мин, $\tau_{c30} \approx 3,2$ мин). Значения τ_c , а также энергия активации ($E=17,6$ ккал/моль) свидетельствуют о возможном физическом характере процесса. Количественная оценка предельной емкости поверхностного слоя кристаллов $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($S_n=7,0 \cdot 10^4$ см²/г) относительно ионов Na показала, что при наличии на поверхности $N_{\text{Li}}=6,0 \cdot 10^{19}$ ионов Li/г $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ только часть их замещается на натрий ($N_{\text{Na}20} \approx 4,8 \cdot 10^4$, $N_{\text{Na}30} \approx 3,8 \cdot 10^4$ ионов Na/г $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Большое значение отношения $N_{\text{Li}}/N_{\text{Na}}$ может быть обусловлено наличием небольшого числа вакансий, не локально расположенных на поверхности. Присутствие в равновесном растворе Li_2SiO_3 переменных количеств Na_2CO_3 существенно изменяет сорбционную способность мик-

ропримеси натрия и время достижения динамического равновесия в системе (рис. 2).

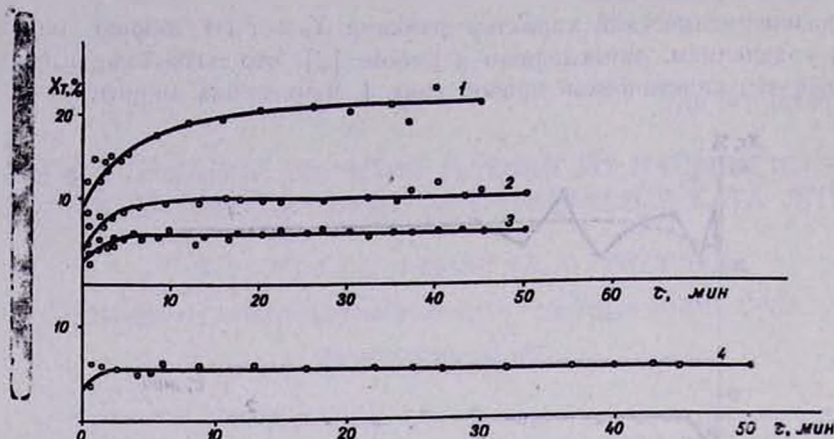


Рис. 2. Зависимость сорбции Na^{23} кристаллами $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от времени τ — из карбонатной среды ($t=20^\circ$): 1 — $C_{\text{Na}}=0.22$, 2 — $C_{\text{Na}}=0.65$, 3 — $C_{\text{Na}}=1.74$, 4 — $C_{\text{Na}}=2.60$ г/100 мл.

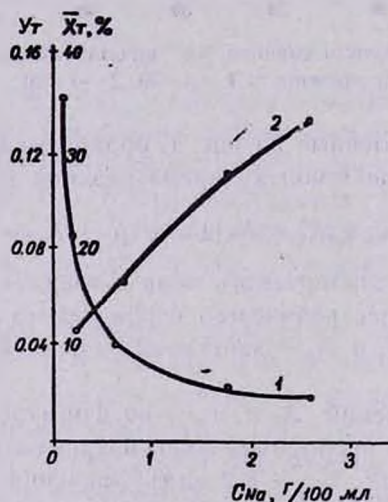


Рис. 3. Зависимость относительного $\bar{X}_r$ (кр. 1) и абсолютного Y_r (кр. 2) количества натрия в твердой фазе $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от его исходной концентрации в насыщенном растворе Li_2SiO_3 ($t=20^\circ$).

Как видно из рис. 3, при увеличении концентрации ионов натрия в насыщенном растворе Li_2SiO_3 относительное количество примеси в твердой фазе (X_r) уменьшается, что может быть связано с насыщением емкости сорбента ионами натрия и уменьшением активных центров поверхности, в то время как абсолютное количество натрия (Y) в твердой фазе растет.

С помощью значения X_T подсчитали коэффициент распределения D Na^{22} между насыщенным раствором и твердой фазой макрокомпонента по формуле

$$D = X_T \cdot V / X_p \cdot m \quad (2)$$

где X_T и X_p — количества радиоактивного изотопа натрия — Na^{22} в твердой фазе и в растворе, соответственно, %; V — объем насыщенного раствора; m — масса осадка.

Экспериментально показано, что с увеличением концентрации иона Na в растворе коэффициент распределения D для натрия уменьшается более чем в 5 раз. Уменьшение величины D также может быть обусловлено конкурирующим действием ионов Na за активные участки поверхности твердой фазы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 2, 81 (1968).
2. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян, Арм. хим. ж., 25, 9 (1972).
3. Н. М. Рогидин, Э. Н. Рогидина, Последовательные химические реакции, Изд. АН СССР, М., 1960.