ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIX, № 7, 1976

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.183+546.722+546.723

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ НАТРИЯ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТАМИ ЛИТИЯ И ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ МНОГОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

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 равновесных растворов гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии переменных концентраций алюминия и железа t=20°. Показано, что процент сорбции примеси натрия существенно зависит от содержания трехвалентных ионов Al и Fe в равновесном растворе и твердой фазе

Рис. 3, табл. 2, библ. ссылок 8.

Для выяснения характера распределения, изоморфного замещения или адсорбции изучено и анализировано влияние ионов Al и Fe на адсорбцию микропримеси натрия. Значение многовалентных ионов может быть особенно велико для целенаправленного синтеза материалов с заданными физико-химическими свойствами, достигаемыми введением в твердую фазу строго дозированных количеств элементов.

Известно, что в случае адсорбционного механизма при концентрациях многовалентного иона в насыщенном растворе, соизмеримых с концентрацией микропримеси и меньших, наблюдается практически полное подавление сорбции последней [1]. В случае изоморфного или изодиморфного механизма замещения многовалентным ионам не удается полностью предотвратить переход примеси в твердую фазу [2—4].

Не исключена также возможность взаимодействия многовалентного иона с микропримесью уже в растворе путем его вхождения в состав сложного лиганда комплекса, образованного ионами микропримеси или путем преимущественной сорбции примеси на осадке, образованном многовалентным ионом [5].

При взаимодействии многовалентного иона с силикатным радикалом на поверхности твердой фазы образуются химические соединения, которые в состоянии блокировать активные участки поверхности и препятствовать сорбции примеси и ее последующей миграции в глубь осадка [6].

В силикатных соединениях наблюдается корреляционная связь между поведением многовалентных ионов (Al^{3+}, Fe^{3-}, Ti^{4-} и др.) и щелочных элементов. Как компоненты анионной части Al или Fe могут находиться, как и кремний, в четверном окружении ионов кислорода с образованием тетраэдров AlO_4^{5-} или FeO_4^{5-} [6]. Избыточный отрицательный заряд тетраэдра может быть компенсирован катионами с небольшим зарядом (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} и др.) в соответствии со стехиометрией данного соединения.

Кинетика сорбции натрия гидрометасиликатами лития и цинка в присутствии переменных количеств Al или Fe исследовалась с помощью радиоактивного изотопа натрия Na^{22} (t=20°) [7]. Алюминий или железо вводились в систему в виде солей $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Добавление расчетного количества соли в равновесный раствор приводит к выпадению труднорастворимых осадков силикатов Al или Fe. Осадок не образуется, если соли предварительно растворить в ~ 5 *мл* дистиллированной воды.

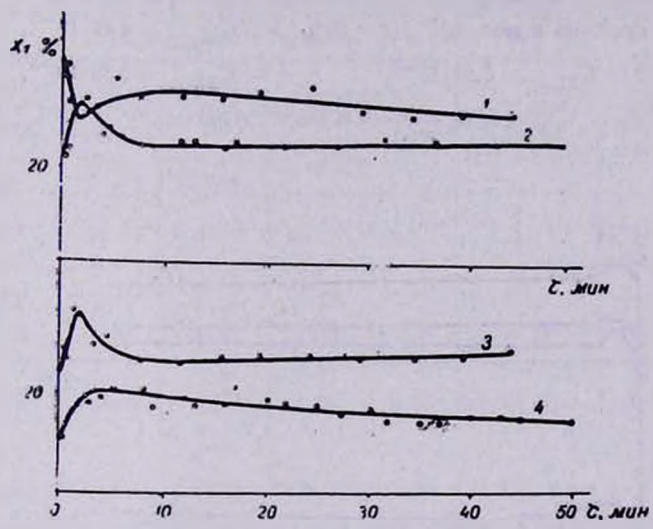

Рис. 1. Сорбция Na^{22} кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии ионов Fe^{3+} ($t = 20°$). 1 — $C_{Fe_{исх.}} = 8{,}263 \cdot 10^{-3}$, 2 — $C_{Fe_{исх.}} = 4{,}132 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{Fe_{исх.}} = 6{,}197 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C_{Fe_{исх.}} = 1{,}239 \cdot 10^{-3}$ г/100 *мл*.

Содержание Al и Fe в равновесном растворе до и после процесса сорбции определялось колориметрическим методом (Al — 8-оксихинолиновым, Fe — сульфосалициловым).

Результаты опытов представлены на рис. 1—3 и сведены в табл. 1, 2. Ошибка опыта ∓ 2—3%.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 1, 2 и табл. 2, свидетельствуют о том, что на фоне интенсивных гетерогенных превращений твердой фазы $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ при увеличении содержания много-

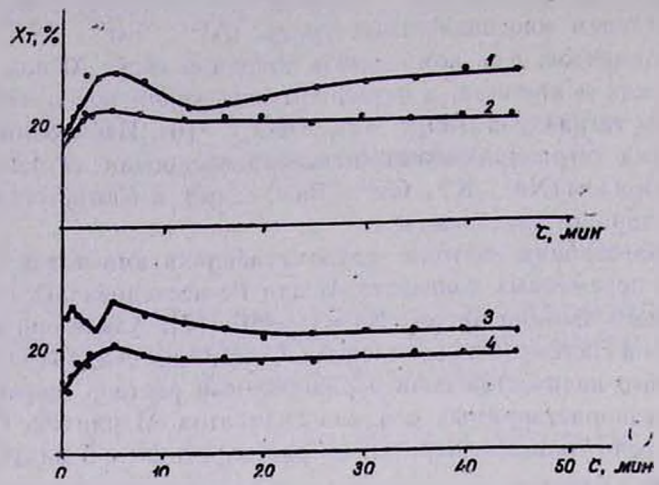

Рис. 2. Сорбция Na^{22} кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии ионов Al^{3+} ($t = 20°$). 1 — $C_{Al_{исх.}} = 4{,}47 \cdot 10^{-3}$, 2 — $C_{Al_{исх.}} = 2{,}23 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{Al_{исх.}} = 3{,}35 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C_{Al_{исх.}} = 0{,}671 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл.

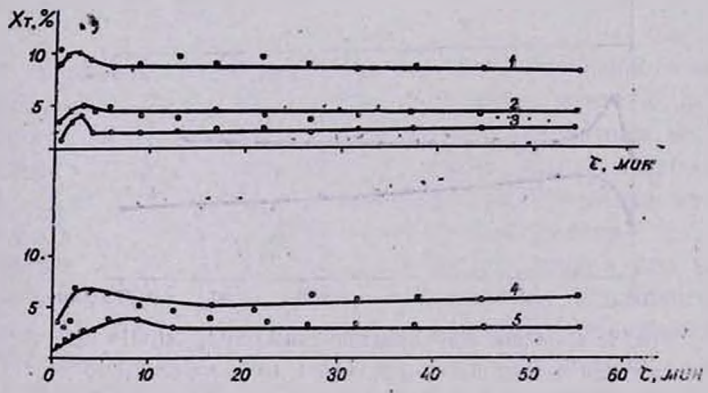

Рис. 3. Сорбция Na^{22} осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии ионов Al^{3+} и Fe^{3+} ($t = 20°$). 1 — $C_{Al_{исх.}} = 2{,}23 \cdot 10^{-3}$, 2 — $C_{Al_{исх.}} = 3{,}35 \cdot 10^{-3}$, 3 — $C_{Al_{исх.}} = 4{,}47 \cdot 10^{-3}$, 4 — $C_{Fe_{исх.}} = 2{,}066 \cdot 10^{-3}$, 5 — $C_{Fe_{исх.}} = 4{,}132 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл.

валентных ионов в равновесном растворе увеличение сорбции примеси натрия вследствие замещения центрального иона Si^{4+} кремнекислородного тетраэдра Al^{3+} или Fe^{3+}, согласно механизмам $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+} + Na^+$, $Si^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Na^+$, проявляется достаточно ясно и является наиболее возможным процессом.

Таблица 1

Сорбция микропримеси натрия осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии переменных количеств Al и Fe ($t=20°$)

Общее количество многовалентного иона в равновесном р-ре $ZnSiO_3$, г/100 мл				Кол-во мног. иона в тв. фазе $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$, г/100 мл		Процент сорбции Na^{22}, ($X_т$)		Кол-во мног. иона, добавл. в равновесный р-р $ZnSiO_3$, г/100 мл	
до сорбции		после сорбции							
$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	Al	Fe	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$
9,48	13,99	7,75	13,25	1,73	0,74	8,2	6,1	2,23	2,07
10,60	16,05	9,00	9,75	1,60	6,30	3,6	3,0	3,35	4,13
11,72	—	10,00	—	1,72	—	2,0	—	4,47	—

Таблица 2

Сорбция микропримеси натрия кристаллами $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$ в присутствии переменных количеств Al и Fe ($t=20°$)

Общее количество многовалентного иона в равновесном р-ре Li_2SiO_3, г/100 мл				Кол-во мног. иона в тв. фазе $Li_2SiO_3 \cdot 2H_2O$, г/100 мл		Процент сорбции Na^{22}, ($X_т$)		Кол-во мног. иона, добавл. в равновесный р-р Li_2SiO_3, г/100 мл	
до сорбции		после сорбции							
$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	Al	Fe	$C_{Al} \cdot 10^3$	$C_{Fe} \cdot 10^3$
1,77	2,77	1,15	2,15	0,62	0,62	18,3	15,45	0,67	1,24
3,31	5,66	2,65	5,00	0,66	0,66	21,2	24,70	2,23	4,13
4,45	7,73	3,77	7,20	0,68	0,53	23,4	26,42	3,35	6,20
5,57	9,79	5,05	9,25	0,52	0,54	28,7	29,0	4,47	8,26

Основная же часть ионов алюминия или железа из их общего числа в растворе Li_2SiO_3, взаимодействуя с анионным радикалом поверхности твердой фазы, образует силикаты Al или Fe.

Из рис. 3 и табл. 1 видно, что увеличение концентрации Al или Fe в растворе приводит к уменьшению сорбционной способности Na осадком $ZnSiO_3 \cdot 2H_2O$. Подобное обстоятельство связано с образованием на поверхности твердой фазы силикатов Al или Fe, которые, блокируя активные участки поверхности, препятствуют сорбции микропримеси Na и его миграции в глубь стабилизированного осадка. Образование на поверхности осадка гидрометасиликата цинка силикатов Al и Fe состава $Al_2O_3 \cdot 2{,}8SiO_2$ и $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ подтвердили результаты рентгенофазового и кристаллооптического методов анализа. Наблюдаемые колебания в начальной стадии сорбции микропримеси натрия, имеющие затухающий характер, обусловлены изменением энергетических факторов вследствие увеличения объема системы и диспергированием твердой фазы при интенсивном перемешивании. Наличие в равновесном растворе $ZnSiO_3$

значительных количеств Al или Fe не в состоянии препятствовать интенсивному обмену молекул воды равновесного раствора с твердой фазой.

Кривые рис. 1—3 обрабатывались с помощью кинетического уравнения, приведенного в [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. С. Меркулова, С. А. Потапова, Т. С. Шевелкина, В. И. Частухина*, ЖФХ, 31, 1056 (1957).
2. *Э. М. Иоффе*, Радиохимия, 4, 3, 249 (1962).
3. *В. И. Гребенщикова*, Радиохимия, 3, 4, 5 (1961).
4. *А. А. Чернов*, Сб. «Рост кристаллов», Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 47.
5. *S. Fronæus*, Acta Chem. Scand., 6, 1200 (1952).
6. *С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. А. Балаян*, Арм. хим. ж., 26, 456 (1973).
7. *С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян*, Арм. хим. ж., 21, 119 (1969).
8. *С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян*, Радиохимия, 12, 3, (1970).